

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## СПЕКТРОСКОПИЯ ПОРФИРИНОВ

Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия порфиринов представляет собой один из актуальных разделов молекулярной физики, интерес к которому неуклонно возрастает. Молекулы производных порфина обладают макроциклической сопряженной системой с большим числом  $\pi$ -электронов, характерной особенностью которой является наличие разветвлений и гетероатомов в цепях сопряжения; в них возможна высокая симметрия равновесной конфигурации молекулы. Все это делает изучение физико-химических свойств порфиринов важным и интересным. Однако важность спектроскопического изучения порфиринов заключается не только в ценности получаемых сведений для проблем спектроскопии и химического строения многоатомных молекул, но и в том, что это изучение тесно связано с проблемами биохимии и в первую очередь с проблемой фотосинтеза.

Процесс фотосинтеза — это, по выражению К. А. Тимирязева, процесс, от которого в конечном итоге зависят все проявления жизни на Земле. Проблема фотосинтеза в наше время привлекает все большее внимание специалистов разных специальностей: биологов, биохимиков, химиков и физиков. Кроме очевидного познавательного значения, которое будет иметь решение проблемы фотосинтеза для биологии, в перспективе оно может привести к результатам большой практической важности. Еще со времен Тимирязева ученые мечтали с помощью искусственно проводимого фотосинтеза использовать огромные количества лучистой энергии, посылаемые на Землю Солнцем. Такое промышленное моделирование процесса фотосинтеза, если оно будет осуществлено, сможет революционизировать энергетику и химическую промышленность. В этом отношении характерны слова одного из крупнейших физиков нашего века Ф. Жолио-Кюри: «Хотя я и верю в будущее атомной энергии и убежден в важности этого изобретения, однако я считаю, что настоящий переворот в энергетике наступит только тогда, когда мы сможем осуществлять массовый синтез молекул, аналогичных хлорофиллу или даже более высокого качества. Для того чтобы достигнуть этой цели, прежде всего необходимо подробно изучить этот тип молекул и действие фотосинтеза»<sup>1</sup>.

Первым актом фотосинтеза в растении несомненно является поглощение кванта света  $\pi$ -электронами молекулы хлорофилла. Поэтому систематические исследования электронной структуры молекул всего класса производных порфина, к которому принадлежит хлорофилл, различными спектроскопическими методами представляются необходимыми для глубокого понимания сущности оптического возбуждения при фотосинтезе

<sup>1</sup> УФН, т. LXXIX, вып. 2

и дальнейшей судьбы поглощенной световой энергии. В особенности это относится к спектроскопии, непосредственно имеющей дело с возбужденными электронными состояниями молекул. «Можно сказать, по-видимому, не особенно искажая действительный ход истории,— говорил С. И. Вавилов,— что число и важность новых результатов в области изучения фотосинтеза возрастают параллельно с привлечением все более тонких физических и особенно оптических методов»<sup>2</sup>.

Если в случае хлорофилла спектральные свойства должны быть непосредственно связаны с биологической функцией, то в случае других производных порфина, играющих роль в важнейших жизненных процессах (например, в случае гемоглобина) такой прямой связи нет. Однако и здесь спектроскопические исследования должны привести к более глубокому пониманию важнейших свойств этих соединений.

В настоящей работе сделана попытка дать по возможности наиболее полный обзор работ по спектроскопии порфиринов. В ходе изложения авторы стремились изложить с единой точки зрения конкретные достигнутые результаты и отметить еще не решенные проблемы.

## § 2. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ ПОРФИРИНОВ

Родоначалником ряда порфиринов является порфин, молекула которого содержит четыре пиррольных кольца, объединенных метинными мостиками в общую систему сопряжения (рис. 1). В структурной формуле

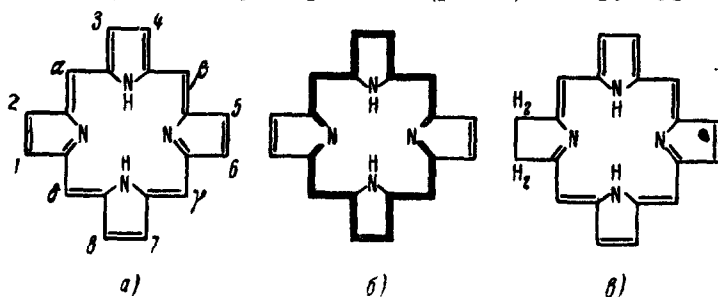


Рис. 1. Структура порфиринового цикла.

а) Молекула порфина; б) сопряженная система связей порфина; в) молекула хлорина.

порфирина (рис. 1, а) две двойные связи не входят в сопряженную систему (рис. 1, б) по формальным правилам чередования простых и двойных связей. Эти связи были названы «полуизолированными»<sup>3</sup>, поскольку очевидно, что волновые функции их  $\pi$ -электронов должны перекрываться с волновыми функциями  $\pi$ -электронов кольца.

Класс порфиринов можно разделить на собственно порфирины, дигидропорфирины (хлорины (рис. 1, в)) и тетрагидропорфирины (бактериохлорины). Собственно порфирины отличаются от порфина только наличием боковых заместителей во внешних положениях пиррольных колец или на метинных мостиках и не отличаются строением сопряженной системы связей. В молекулах дигидропорфиринов одна из «полуизолированных» двойных связей прогидрирована, т. е. полностью выключена из сопряженной системы. В молекулах тетрагидропорфиринов прогидрированы обе «полуизолированные»<sup>4</sup> связи.

\*) В литературе имеются указания<sup>4</sup> на возможность получения гексагидропорфина, у которого прогидрирована еще одна боковая двойная связь. В этом случае система сопряжения замыкается через иминный атом азота.

Существующая терминология, как видим, не совсем удачна, поскольку слово порфирин может иметь два значения: общее и частное. Во избежание недоразумений в дальнейшем изложении мы, как правило, будем использовать термин порфирин для обозначения негидрированного производного порфина.

Можно выделить как отдельные типы соединений также азапорфирины, бензопорфирины и бензоазапорфирины. В молекулах азапорфиринов одна или несколько групп СН метинных мостиков замещены третичными атомами азота. Легко видеть, что при этом замещении чередование простых и двойных связей не нарушается; однако геометрия молекулы, по-видимому, несколько изменяется, поскольку угол, образуемый  $\sigma$ -связями азота, заметно отличается от угла между  $\sigma$ -связями углерода (теоретические значения  $90^\circ$  и  $120^\circ$  соответственно). В молекулах бензопорфиринов к пиррольным кольцам присоединены бензольные кольца, которые, по-видимому, включаются в общую систему сопряжения\*). Отметим, что тетрабензотетраазапорфин называется фталоцианином; фталоцианин и множество его металлопроизводных находят себе широкое применение в промышленности как очень прочные красители.

Набор заместителей, встречающихся в порфиринах, довольно ограничен: это группы  $\text{CH}_3$  (метил),  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  (этил),  $\text{CH}=\text{CH}_2$  (винил),  $\text{COOH}$  (карбоксил),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (остаток пропионовой кислоты) и несколько других. Заместители могут занимать как положения 1—8, так и положения  $\alpha$ — $\delta$  (реже) (рис. 1). Был синтезирован также N-метилпорфирин<sup>6</sup>, в молекуле которого метильная группа связана с одним из атомов азота и расположена вблизи центра порфириновой системы. Наиболее известные порфирины имеют следующие заместители:

этиопорфирин:  $4\text{CH}_3$ ,  $4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  
 мезопорфирин:  $4\text{CH}_3$ ,  $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ;  
 протопорфирин:  $4\text{CH}_3$ ,  $2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ;  
 дейтеропорфирин:  $2\text{H}$ ,  $4\text{CH}_3$ ,  $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ;  
 копропорфирин:  $4\text{CH}_3$ ,  $4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ;  
 пирропорфирин:  $1\text{H}$ ,  $4\text{CH}_3$ ,  $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ;  
 филлопорфирин:  $1\text{H}$ ,  $4\text{CH}_3$ ,  $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $1\text{CH}_3$  ( $\alpha$ — $\delta$ );  
 родопорфирин:  $4\text{CH}_3$ ,  $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $1\text{COOH}$ ,  $1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ;  
 тетрафенилпорфин:  $4\text{C}_6\text{H}_5$  ( $\alpha$ — $\delta$ ).

Для большинства порфиринов возможны изомерные формы, различающиеся взаимным расположением заместителей<sup>7</sup>. Для этиопорфирина возможны 4 изомера, для протопорфирина — 15, для родопорфирина — 21. Тип изомера обозначают римской цифрой, например, — этиопорфирин II. Интересно, что если синтетическим путем можно получить все изомеры, то в природе встречаются только определенные формы. Так, гем крови всегда является производным (комплексным соединением с двухвалентным железом) протопорфирина IX, в связи с чем все порфирины, получаемые аналитически из естественных гематиновых соединений, принадлежат к типу IX. Изомерные порфирины очень слабо различаются по своим физико-химическим свойствам.

В кислой среде молекулы порфиринов присоединяют по два протона, образуя двухзарядные положительные ионы. В то же время молекула порфирина может отдать имеющиеся у нее в центре протоны и присоединить

\*) Недавно Куном<sup>5</sup> была высказана иная точка зрения, согласно которой связи 1—2, 3—4 и т. д. пиррольных колец при присоединении бензольных колец включаются в самостоятельные сопряженные системы последних и как бы изолируются от общей сопряженной системы, в которой остается только внутреннее 16-членное кольцо.

атом металла. Эта двойственная (амфотерная) природа порфиринового кольца обусловлена наличием у двух центральных атомов азота неподеленных пар электронов. В кислой среде эти атомы азота присоединяют протоны (неподеленная пара обобществляется в связи  $N-H$ ), а при взаимодействии с металлом электроны неподеленных пар стабилизируют комплексное соединение, участвуя в связывании металла. В обоих случаях имеет место донорно-акцепторная связь.

Порфирины, имеющие карбоксильные группы, обладают кислотными свойствами и растворимы в водных щелочах. Эти группы могут быть легко этерифицированы, причем получающиеся сложные эфиры порфиринов нерастворимы в воде. Сложные эфиры порфиринов и порфирины, не имеющие карбоксильных групп, обладают слабыми основными свойствами, в связи с чем их часто называют «свободными основаниями» в отличие от металлопорфиринов.

Хлорины (дигидропорфирины) заметно отличаются по своим физико-химическим свойствам от порфиринов; они менее устойчивы, более склонны к фотохимическим реакциям. Боковые заместители в молекулах хлоринов — те же, что у порфиринов. В равной мере здесь возможен изомеризм.

Важнейшим представителем класса металлохлоринов является зеленый фотосинтетический пигмент листьев растений — хлорофилл. Кроме гидрированной двойной связи молекула хлорофилла имеет другую существенную особенность в структуре — цикlopentanовое кольцо, примыкающее к сопряженной системе. Следует отметить, что порфирины, имеющие это кольцо (близко родственные хлорофиллу) несколько отличаются по своим свойствам от других порфиринов.

В бактериальном фотосинтезе роль фотосенсибилизатора играет бактериохлорофилл — магниевый комплекс тетрагидропорфирина с противоположным расположением гидрированных пиррольных колец, имеющего систему боковых заместителей, подобную системе хлорофилла. Производные тетрагидропорфирина с противоположно расположенными гидрированными кольцами называют поэтому бактериохлоринами. Описаны также тетрагидропорфирины<sup>4, 8</sup> с соседним расположением гидрированных пиррольных колец.

Более детальные сведения о строении молекул порфиринов, полученные спектроскопическими методами, излагаются в последующих параграфах.

### § 3. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОРФИРИНОВ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Изучение инфракрасных спектров органических соединений позволяет получать важные сведения о строении и оптических свойствах молекул. Вместе с тем применение методов инфракрасной спектроскопии к очень сложным молекулам приносит зачастую весьма ограниченные сведения. Это связано в первую очередь с трудностями расшифровки спектров. Лишь сопоставление большого числа родственных соединений с закономерно изменяющейся структурой позволяет в какой-то мере решить эту задачу. Порфирины с этой точки зрения являются весьма трудными соединениями. И только высокая симметрия строения их молекул позволяет надеяться на успех в применении методов инфракрасной спектроскопии к этим интересным соединениям. В настоящее время имеется сравнительно много сведений по инфракрасным спектрам порфиринов. Большинство работ, однако, направлено на решение узких задач, связанных с биологической или фотохимической функцией этих соединений. Следует отметить, что во многих случаях результаты изучения инфракрасных спектров не согла-

суются, а иногда и прямо противоречат друг другу. Ряд работ по инфракрасной спектроскопии порфиринов, главным образом хлорофилла<sup>9-10</sup>, посвящен изучению кето-энольного равновесия в различных условиях. Этот вопрос представляет специальный интерес и выходит за рамки настоящего обзора.

Первые сведения по инфракрасным спектрам соединений порфиринового типа опубликованы в 1933 г. Стейром и Кобленцем<sup>11</sup>. Названные авторы в результате тщательных измерений получили инфракрасные спектры хлорофилла «а» и «б», этилхлорофиллида, феофитина, фитола, произвели сравнение этих спектров и расшифровали некоторые полосы. С тех пор произошли большие сдвиги как в области возможностей спектроскопических исследований, так и в области химии порфиринов. Вместе с тем опыты Вейгла и Ливингстона с теми же соединениями<sup>12</sup>, проведенные спустя 20 лет, не дали новых результатов, а полностью воспроизвели данные первых авторов.

Поскольку основной целью данной работы является рассмотрение результатов спектроскопического изучения порфиринов, представляется целесообразным ограничиться лишь общими вопросами строения молекул и смежными областями и не вдаваться в подробности, связанные с участием молекул данного класса в биохимических процессах. В связи с этим мы ограничимся обсуждением лишь тех результатов, которые представляют интерес с точки зрения современных представлений о строении молекул порфиринов.

В молекулах порфиринов центральные атомы водорода могут в принципе располагаться рядом или напротив. От расположения этих атомов зависит симметрия молекулы. Рентгеноструктурные данные<sup>13</sup> не позволяют определить положения атомов водорода и сделать достаточно обоснованное отнесение молекул порфиринов в нейтральных средах к определенной группе симметрии. Вместе с тем такое отнесение совершенно необходимо для надежной интерпретации электронных спектров этого класса соединений. Симметрии молекулы  $D_{2h}$  соответствует расположение центральных атомов водорода напротив друг друга, симметрии  $C_{2v}$  — по соседству. Различие в строении центральной части молекулы, связанное с изменением симметрии строения молекулы, не может не сказаться на инфракрасных спектрах. Действительно, теория групп предсказывает наличие в спектре порфиринов пяти полос поглощения, соответствующих N—H-колебаниям, если симметрия молекулы  $C_{2v}$ , и только трех, если симметрия молекулы  $D_{2h}$ . Поскольку спектры порфиринов достаточно сложны и до настоящего времени расшифрованы далеко не полностью, для определения числа полос N—H-колебаний Мэсону<sup>14</sup> пришлось тщательно изучить инфракрасные спектры обычных и N-дейтерированных (центральные атомы водорода замещены на дейтерий) порфиринов. Сопоставление спектров показало, что в случае собственно порфиринов имеют место три полосы, соответствующих N—H-колебаниям, а в случае хлоринов — пять. Таким образом, если сопоставление полос произведено правильно, то порфирины в нейтральной среде имеют симметрию  $D_{2h}$ , а хлорины  $C_{2v}$ . Отсюда непосредственно следует, что атомы водорода в молекулах порфиринов расположены напротив друг друга. По отношению хлоринов такого однозначного вывода сделать нельзя. Дело в том, что хлорины имеют достаточно низкую симметрию и в том случае, если атомы водорода расположены напротив ( $C_{2v}$ ), и в том случае, когда они расположены рядом ( $C_s$ ). Понижение симметрии в данном случае в первую очередь связано с гидрированием боковой двойной связи. Вместе с тем трудно ожидать, что гидрирование боковой связи повлечет за собой перестановку центральных атомов водорода. Вероятно, и в случае хлоринов центральные атомы водорода расположены напротив друг друга.

Низкая симметрия нейтральной молекулы порфина влечет за собой и другие особенности в инфракрасных спектрах. Поскольку симметрия молекулы порфирина в нейтральной среде  $D_{2h}$ , пиррольные кольца, входящие в состав молекулы, не эквивалентны. Более того, в случае фталоцианина трудно ожидать эквивалентности даже бензольных колец. В связи с этим и частоты соответствующих колебаний групп атомов, входящих в состав разных пиррольных колец, не будут равны. Равенство этих частот должно иметь место в случае металлопорфиринов, где, как будет показано ниже (§ 6), пиррольные кольца эквивалентны. Внимательное сравнение спектров многих порфиринов (точечная группа симметрии  $D_{2h}$ ) и их металлопроизводных действительно обнаруживает обеднение инфракрасного спектра при переходе от нейтральных порфиринов к их металлопроизводным<sup>15, 16</sup>. К сожалению, инфракрасные спектры всех порфиринов и фталоцианинов достаточно сложны и говорить о конкретных частотах в большинстве случаев трудно.

Наличие двух N—H-групп в центре молекулы свободного порфирина и двух третичных атомов азота позволяет предположить возможность образования внутримолекулярной водородной связи N—H...N. Действительно, положение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям N—H, сильно отличается от положения соответствующей полосы поглощения в спектре пиррола. На основании этого факта многие исследователи считают факт существования внутримолекулярной водородной связи установленным<sup>14, 17-19</sup>. Подтверждением этой гипотезы, по мнению некоторых авторов<sup>17</sup>, служат результаты рентгеноструктурного анализа<sup>13</sup>, которые показывают, что молекула фталоцианина несколько вытянута в направлении линии, соединяющей атомы водорода. Гипотеза, утверждающая существование внутримолекулярной водородной связи, хотя и правдоподобна, все же не доказана и имеет ряд уязвимых мест.

Остановимся подробнее на экспериментальных фактах, относящихся к обсуждаемому вопросу. Полоса поглощения пиррола, соответствующая N—H-валентным колебаниям, расположена у  $3495\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, имеется широкая полоса с максимумом у  $3410\text{ см}^{-1}$ , имеющая большую полуширину и интенсивность, зависимую от внешних условий (температуры, растворителя). Эта полоса интерпретируется как валентное колебание связи N—H, участвующей в межмолекулярной водородной связи<sup>20</sup>. Усложнение молекулы, в частности переход к индолу, а затем к карбазолу, приводит к смещению несвязанной N—H-полосы сначала на  $10\text{ см}^{-1}$ , а затем еще на  $10\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших частот<sup>21</sup>. Замещение атомов водорода на более активные группы приводит к дальнейшему смещению этой полосы. Так, у пирролальдегида соответствующая полоса поглощения расположена у  $3465\text{ см}^{-1}$ , у 2,3,4-триметил-5-карбоксихипиррола —  $3465$  и  $3480\text{ см}^{-1}$ ; у 3,4,5,3',4',5'-гексаметилпиррометана —  $3455\text{ см}^{-1}$ , у билирубина —  $3410\text{ см}^{-1}$ <sup>15</sup>. Таким образом, усложнения молекулы, даже не связанные с включением пиррольных колец в макроцикл, приводят к смещению N—H-полосы на  $100\text{ см}^{-1}$ . Переход к порфиринам влечет за собой дальнейшее смещение обсуждаемой полосы. У порфина она расположена у  $3305\text{ см}^{-1}$ , тетрафенилпорфина —  $3315\text{ см}^{-1}$ , тетраазапорфина —  $3300\text{ см}^{-1}$ , мезопорфина —  $3315\text{ см}^{-1}$  и фталоцианина —  $3290\text{ см}^{-1}$ . Из приведенных фактов следует, что смещение полосы происходит закономерно по мере усложнения молекулы. Поэтому одного смещения полосы поглощения N—H-группы недостаточно, чтобы считать установленным наличие внутримолекулярной водородной связи в молекулах порфиринов. Рассмотрение частот деформационных колебаний N—H-группы показывает, что включение пиррольных колец в порфиновый цикл сопровождается смещением полос поглощения, соответствующих неплоским деформационным колебаниям,

примерно на  $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$  в сторону больших частот и смещением в сторону меньших частот полос, соответствующих плоским деформационным колебаниям (примерно на ту же величину). Такие смещения частот деформационных колебаний характерны для влияния сопряжения на инфракрасные спектры. Напротив, участие N—H-группы в водородной связи приводит к понижению частоты неплоских деформационных колебаний<sup>22</sup>. Следует отметить, что смещение при включении пиррольных колец в порфиновый цикл претерпевают не только N—H-полосы. Деформационные колебания C—H пиррольных колец ведут себя так же, как и в случае N—H-колебаний, хотя эффект выражен несколько слабее<sup>15</sup>. Таким образом, основной экспериментальный факт, послуживший основанием для широкого распространения гипотезы о наличии в молекулах внутримолекулярной водородной связи, не может быть признан достаточным аргументом для такого предположения. Все известные в настоящее время факты с успехом могут быть объяснены, с одной стороны, влиянием сопряжения на инфракрасные спектры порфиринов, с другой, — изменением силовых постоянных и углов в результате деформаций пиррольных колец при образовании макроцикла. Какой из названных причин следует отдать предпочтение, на основании имеющихся сведений решить трудно. Вероятно, вторая причина играет большую роль, чем первая, поскольку введение в центр молекулы атома металла, сопровождающееся существенными изменениями в сопряженной системе связей, приводит к незначительным смещениям C—H-полос и слабой зависимости их положения от природы металла (смещения около  $20\text{ см}^{-1}$ <sup>23</sup>). Упомянутые выше результаты рентгеноструктурного анализа могут быть с успехом объяснены расталкиванием центральных атомов водорода, что неизбежно повлечет за собой некоторую деформацию всей молекулы. Отметим, что Донохью<sup>24</sup> считает, что образование внутримолекулярной водородной связи в порфиновом кольце невыгодно из стереохимических соображений.

Обсуждая вопрос о возможности существования внутримолекулярной водородной связи в молекулах порфиринов и фталоцианина, целесообразно отметить, что при рассмотрении инфракрасных спектров различных кристаллических модификаций фталоцианина иногда предполагают<sup>25</sup>, что небольшие различия в положении N—H-валентных полос поглощения у  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций фталоцианина связаны с различными энергиями межмолекулярных водородных связей, в которых участвуют центральные атомы водорода.

Значительное количество работ по инфракрасным спектрам порфиринов посвящено изучению тетрафенилпорфина. Наиболее интересным вопросом, который возникает при изучении этого соединения, является вопрос о влиянии бензольных колец на  $\pi$ -электронную систему связей порфирина. С одной стороны, весьма естественно предположить, что бензольные кольца включаются в сопряженную систему связей порфинового кольца, с другой стороны, есть экспериментальные факты<sup>26</sup>, которые в какой-то мере противоречат такому предположению и якобы свидетельствуют об отсутствии такого сопряжения.

Основными экспериментальными предпосылками, позволяющими считать бензольные кольца включенными в сопряженную систему связей порфинового кольца, являются следующие факты. Во-первых, существуют довольно надежные критерии, позволяющие отличить бензольное кольцо с внешним сопряжением от бензольного кольца, не имеющего сопряженных заместителей. Речь идет о спектральном интервале  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ <sup>22</sup>. Инфракрасный спектр тетрафенилпорфина в этой области показывает наличие сопряжения. Во-вторых, введение атома металла в центр молекулы сопровождается существенными изменениями в инфракрасных спектрах

бензольных колец<sup>15, 23</sup>. Эти изменения, сводящиеся к смещению и изменению интенсивностей многих полос поглощения, относятся даже к колебаниям С—Н-групп, которые, как известно, весьма характеристичны. В-третьих, имеет место и обратное влияние: введение различных заместителей в бензольные кольца тетрафенилпорфирина приводит к смещению N—H-полос поглощения<sup>26</sup>. Наконец, электронные спектры поглощения и люминесценции оказываются сильно смещенными в сторону больших длин волн относительно соответствующих спектров порфина, хотя эти молекулы отличаются только бензольными кольцами. Смещение длинноволновой полосы поглощения более чем на  $800\text{ см}^{-1}$  в красную сторону можно объяснить в предположении конъюгации бензольных колец с порфириновым циклом, значительным удлинением сопряженной системы связей, что, как известно, приводит к такого рода смещениям спектров<sup>27</sup>. Аналогичные явления наблюдаются при переходе от азапорфина к фталоцианину. В этом случае эффект смещения еще больше (около  $2000\text{ см}^{-1}$ ).

Основным доводом против этой гипотезы является слабая чувствительность электронных спектров поглощения тетрафенилпорфирина к замещению атомов водорода бензольных колец различными замещающими группами (Cl, NO<sub>2</sub> и др.), изменяющими распределение электронной плотности в сопряженной системе связей<sup>26</sup>. Этот факт, вероятно, свидетельствует о том, что влияние этих замещений не очень велико и ограничивается в основном перераспределением плотности электронов в пределах одного бензольного кольца. Компромиссным выводом из всех этих экспериментальных фактов может, очевидно, служить утверждение, что бензольные кольца в молекулах тетрафенилпорфирина входят в сопряжение с порфириновой частью молекулы по крайней мере частично.

Значительное место при изучении инфракрасных спектров порфиринов и особенно фталоцианинов обычно отводят разного рода взаимодействиям с молекулами иной природы. Хотя эти весьма интересные исследования, успешно разрабатываемые Терениным и учениками<sup>25, 28</sup>, и выходят за рамки настоящего обзора, основные результаты могут оказаться полезными при обсуждении некоторых результатов изучения влияния *pH* на электронные спектры порфиринов, а поэтому имеет смысл воспроизвести их здесь.

В результате изучения электронных и колебательных спектров сублимированных слоев фталоцианина и его металлопроизводных, а также слоев этих соединений, обработанных газообразными HCl, CH<sub>3</sub>COOH и HBr, авторы приходят к выводу<sup>28</sup>, что в случае фталоцианинов в указанных условиях происходит присоединение H<sup>+</sup> к атомам азота молекулы фталоцианина за счет ионных связей. Сопоставление с данными других авторов<sup>29</sup> по изучению влияния *pH* на электронные спектры фталоцианинов в растворах, а также хлорофилла<sup>30</sup>, позволило сделать вывод, что в случае молекул фталоцианинов возможно присоединение протонов не только к атомам азота пиррольных колец, но и к атомам азота, связывающим пиррольные кольца в молекулу фталоцианина. Вопрос о возможности присоединения протонов к мостиковым атомам азота имеет существенное значение для правильного понимания спектральных закономерностей у молекул порфиринового ряда (особенно азапорфиринов). Поэтому очень желательно дальнейшее экспериментальное и теоретическое изучение этого вопроса.

#### § 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОРФИРИНОВ

а) Спектры поглощения и их связь со структурой молекул. Характерные спектры поглощения порфиринов в видимой области обратили на себя внимание уже первых исследователей. Однако первоначально спектроскопия использовалась только в аналитиче-



ских целях (контроль полноты реакции, проверка чистоты продуктов и т. п.). Начиная с 20-х годов стали появляться работы по количественному изучению спектральных закономерностей у порфиринов. Следует отметить работы Конанта и Камерлинг<sup>31</sup>, Хелльстрёма<sup>32-35</sup>, Хауровитца<sup>36-37</sup> и особенно исследования Штерна с сотрудниками, получивших точные количественные данные для очень большого числа соединений<sup>38-47</sup>. Интересные исследования спектральных и фотохимических свойств тетрафенилпорфина и его производных были выполнены уже в послевоенное время Кальвином, Дорафом и другими<sup>4, 45-46</sup>.

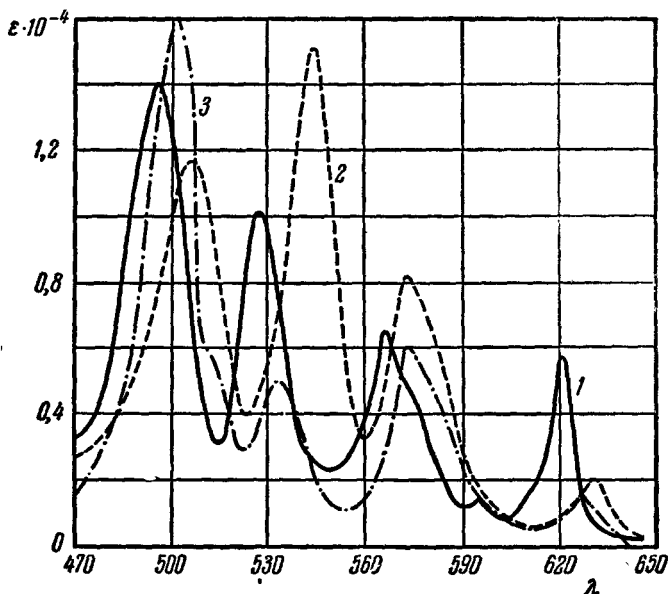


Рис. 2. Спектры поглощения в диоксане  $\eta$ :  
1 — этиопорфина; 2 — родопорфина, 3 — филлопорфина.

Спектры поглощения порфиринов в видимой области спектра имеют четыре слабые, сравнительно узкие полосы, отстоящие друг от друга на примерно равные интервалы. На границе между ультрафиолетовой и видимой областью порфирины имеют очень интенсивную узкую полосу, обычно называемую полосой Сорé. Видимые полосы порфиринов по Штерну<sup>38</sup> нумеруют римскими цифрами, начиная с длинноволновой. Между полосами I и II у некоторых порфиринов проявляется маленькая полоска, которую обозначают Ia.

У порфиринов с различными заместителями полосы поглощения имеют разную относительную интенсивность. Подробное исследование спектров поглощения порфиринов привело Штерна к выводу, что у порфиринов из 24 возможных типов распределения интенсивностей в четырехполосном спектре наблюдаются только 3 спектральных типа: «этиотип» (IV, III, II, I), «родотип» (III, IV, II, I) и «филлотип» (IV, II, III, I\*)<sup>41</sup>. Спектры этиопорфина, родопорфина и филлопорфина, как характерных представителей этих типов, изображены на рис. 2.

\*) Цифры в скобках обозначают последовательность интенсивностей полос поглощения, начиная с наиболее интенсивной. Возможны типы спектров (I, II, III, IV), (I, II, IV, III) и т. д. Их общее число равно числу перестановок из четырех элементов, т. е. 24.

Штерну удалось связать «тип спектра» со свойствами боковых заместителей в молекуле (см. 7). Наиболее распространенный этиотип наблюдается у порфиринов, имеющих простые алкильные заместители в свободных положениях пиррольных колец (1—8). Такие группы, как например, остаток пропионовой кислоты  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , можно рассматривать по влиянию на систему сопряженных связей как алкильные заместители, поскольку имеющиеся в них двойные связи изолированы от сопряженной системы связей цепочкой простых связей. Введение ненасыщенных винильных групп хотя и смещает спектр заметно в длинноволновую сторону, но не нарушает этиотипа. Симметрично замещенный  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -тетрафенилпорфин также имеет этиотип спектра.

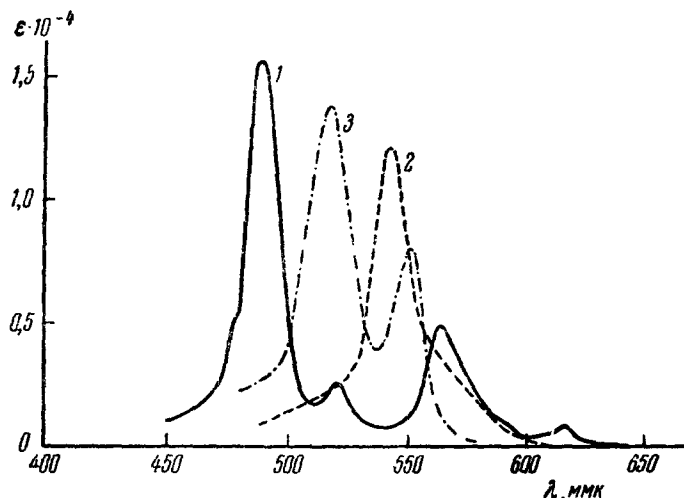


Рис. 3. Спектры поглощения порфина <sup>50,40,42</sup>:  
1 — в нейтральной среде; 2 — в кислой среде; 3 — Cu-порфина

Родотип имеет место у соединений, имеющих карбонильную группу СО в непосредственном сопряжении с порфириновым кольцом. У порфиринов, которые содержат две карбонильные группы, родотип усиливается, если они находятся на противоположных пиррольных кольцах, и ослабляется, переходя в этиотип, если они находятся на соседних пиррольных кольцах. Следует отметить, что усиление полосы III при введении второй карбонильной группы сопровождается ее смещением в длинноволновую сторону; при этом происходит кажущееся усиление полосы II вследствие возросшего перекрытия с полосой III и тип спектра (III, II, IV, I) формально не соответствует родотипу. Аналогичный вид имеют спектры порфиринов, родственных хлорофиллу, карбонильная группа которых содержится в циклопентанонном кольце \*).

Введение алкильной группы в одно из положений  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  или  $\delta$  дает филлотип. Если наряду с этим имеется карбонильная группа, то два эффекта компенсируют друг друга — получается этиотип. Филлотип наблюдается также у порфиринов, имеющих карбоциклическое кольцо без карбонильной группы (некоторые производные хлорофилла).

\*) Недавно Лемберг и Фальк предложили выделить спектры этих соединений в особый тип — эксородотип (по названию типичного представителя — оксородопорфина) <sup>48</sup>.

Выполнение указанных эмпирических закономерностей делает интересным тот факт, что спектр самого порфина, не имеющего боковых заместителей, относится к филлотипу. Этот факт проверялся рядом исследователей и может считаться твердо установленным<sup>49, 50</sup>. Введение двух алкильных заместителей и даже четырех (на соседних пиррольных кольцах) не нарушает филлотип. Четыре алкильных заместителя, расположенных по два на противоположных пиррольных кольцах, дают этиотип. По поводу этих данных в литературе часто говорилось об «аномалии» порфина (см., например,<sup>51</sup>), так как естественно было бы ожидать у порфина этиотип, характерный для симметрично замещенных порфиринов, не имеющих карбонильных групп,  $\gamma$ -замещения или карбоциклического кольца. Причина этой кажущейся аномалии будет обсуждена в § 7.

Важнейшим свойством порфинного кольца является обеднение спектра поглощения при введении атома металла или двух добавочных протонов (при образовании дикатиона в кислой среде) (рис. 3). Эта спектральная закономерность проявляется у всех соединений, не имеющих гидрированных пиррольных колец, в том числе у азали бензопорфиринов. В частности, у собственно порфиринов, независимо от типа спектра, четырехполосный спектр переходит в двухполосный, причем полоса Сорé сужается. Спектральная полоса I в кислой среде смещена в сторону коротких длин волн по сравнению с полосой I в нейтральной среде приблизительно на 25 мкм (последовательность интенсивностей II, I). В спектре порфина в кислой среде полоса I настолько слаба, что спектр представляется однополосным<sup>40</sup>. Спектры металлопорфиринов смещены дальше в коротковолновую сторону и имеют иное соотношение интенсивностей полос (обычно I, II).

Большие изменения в спектрах порфиринов наблюдаются и при гидрировании пиррольных колец (переход от порфиринов к хлоринам). Характерной особенностью спектров хлоринов (рис. 4) является большая интенсивность длинноволновой полосы поглощения, которая обычно смещена относительно соответствующего порфина в сторону длинных волн на 10—20 мкм. Интересно, что спектральные полосы III и IV порфиринов почти не смещаются и не изменяются по интенсивности при гидрировании двойной связи в одном из пиррольных колец. Полоса Сорé у хлоринов заметно расширена. Введение атома металла в молекулу несколько смещает длинноволновую полосу поглощения в коротковолновую сторону и в ряде случаев заметно усиливает ее. Особенно заметно введение металла сказывается на соотношении интенсивностей слабых («порфириновых») полос поглощения в желто-зеленой области.

Для производных тетрагидропорфина с противоположным расположением гидрированных пиррольных колец (бактериохлоринов) характерна очень интенсивная полоса поглощения в ближней инфракрасной области (750—770 мкм) (рис. 5), полоса Сорé расщеплена на две компоненты. Наличие металла в центре молекулы бактериохлорина очень мало влияет

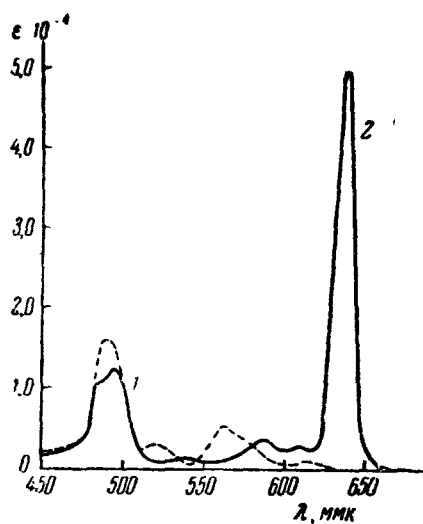


Рис. 4. Спектры поглощения в бензоле<sup>49, 50</sup>:

1 — порфина; 2 — хлорина

на вид спектра. Тетрагидропорфирины с соседним расположением гидрированных колец имеют спектры, в какой-то мере подобные спектрам хлорофинов. Длинноволновая полоса поглощения этих соединений расположена в красной области спектра <sup>4</sup>.

Интересное действие оказывает на спектр порфиринов введение атома азота вместо метиновых групп СН (рис. 6). Электроотрицательные атомы азота сильно возмущают  $\pi$ -электронное облако. Результатом одного азазамещения является заметное возрастание интенсивности полос I и III, ослабление полос II и IV и незначительное коротковолновое смещение полосы I. Увеличение числа атомов азота приводит к дальнейшему росту

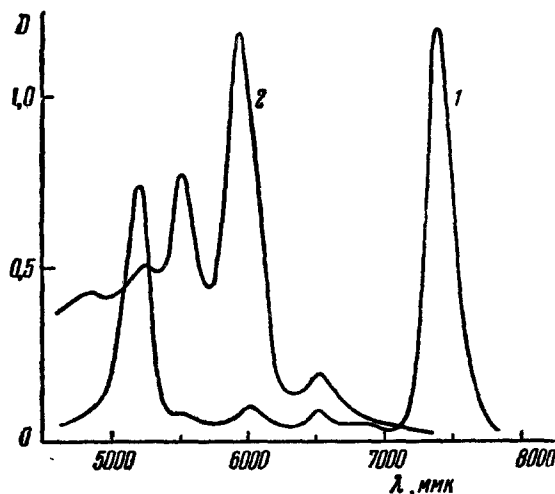


Рис. 5. Спектры поглощения тетрафенилтетрагидропорфина <sup>8</sup>:

1 — с противоположным; 2 — с соседним расположением гидрированных двойных связей.

полос I и III, размытию и ослаблению полос II и IV и небольшому общему красному смещению видимого спектра (полоса III смещается сильнее) <sup>52</sup>. В спектрах металлопроизводных азапорфиринов имеются две полосы в видимой области, как и у обычных металлопорфиринов. Различие заключается в том, что у первых полоса I имеет большую интенсивность аналогично полосам I и III свободных азапорфиринов. Полоса Сорé у азапорфиринов и их металлопроизводных сильно расширена и смещена в коротковолновую сторону, причем этот эффект тем более выражен, чем больше введено атомов азота.

Включение бензольных колец в систему сопряжения приводит к усилению видимых полос поглощения и смещению их в длинноволновую сторону. Аналогично тетразапорфину, фталоцианин и тетрабензопорфин имеют две интенсивные полосы поглощения в видимой области, которые сливаются в одну при введении атома металла.

б) Зеркальная симметрия спектров поглощения и испускания. Спектры поглощения порфиринов, опубликованные даже в ранних работах, достаточно достоверны, а данные Штерна могут служить эталоном для идентификации порфиринов. Этого нельзя сказать о спектрах флуоресценции. Хотя спектры флуоресценции исследовались многими авторами (Дэре <sup>53</sup>, Штерн <sup>54, 55</sup> и др.), использование фотографической методики без учета спектральной чувствительности фотоматериалов затрудняет интерпретацию данных.

Зеркальное подобие спектров поглощения и флуоресценции порфиринов было впервые отмечено Хеллстрёмом <sup>32</sup>, который произвел чисто качественные сравнения двух спектров, наложив их друг на друга на спектропроекторе. Зеркальная симметрия спектров поглощения и испускания тетрафенилпорфина отмечалась в работе Вейгла <sup>56</sup>, который использовал фотоэлектрическую регистрацию спектра флуоресценции. В то же время для металлопорфиринов литературные данные указывают

на невыполнение в ряде случаев правила зеркальной симметрии. Так, например, по данным Дорафа и др.<sup>46, 57</sup> Zn-тетрафенилпорфин имеет две резкие полосы поглощения (при 595 и 555 мμ) и одну широкую полосу испускания около 650 мμ. Поскольку выполнение правила зеркальной симметрии спектров имеет важное значение для интерпретации электронных спектров, было проведено специальное исследование зеркальной симметрии спектров поглощения и испускания различных порфиринов в разных условиях<sup>16, 58</sup>.

Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и испускания было установлено Левшиным<sup>59</sup>, который сформулировал также условия выполнения этого правила. Показано, что точная зеркальная симметрия спектров может иметь место при выполнении следующих условий. Во-первых, частоты колебаний, проявляющихся в спектре, должны быть одинаковы для основного и возбужденного состояний. Во-вторых, матричный элемент дипольного момента электронно-колебательного перехода не должен зависеть от того, налагается ли колебание на основное или на возбужденное состояние. В-третьих, функция распределения по колебательным состояниям должна быть одинакова для основного и возбужденного состояний. Многочисленные экспериментальные исследования люминесценции органических соединений показали, что правило зеркальной симметрии редко выполняется строго, но отклонения обычно невелики<sup>59</sup>. Существование даже приближенной зеркальной симметрии и характер отклонений от строгой зеркальности позволяют сделать определенные заключения о свойствах оптических переходов.

Измерения, выполненные на фотоэлектрическом спектрометре высокой чувствительности, показали, что для всех исследованных порфиринов правило зеркальной симметрии выполняется, хотя и не строго. Во всех случаях спектры флуоресценции имеют две полосы, зеркально симметричные двум наиболее длинноволновым полосам поглощения. Следует отметить, что спектры флуоресценции металлопорфиринов, как и свободных порфиринов, не зависят от длины волны возбуждающего света.

Результаты измерений для ряда соединений приведены на рис. 7 и 8. В соответствии с теорией<sup>60, 61</sup> спектры изображены в шкале частот, причем по оси ординат отложены значения  $\epsilon/\nu$  и значения  $J_\nu/\nu^4$ .

Из приведенных рисунков видно, что правило зеркальной симметрии выполняется в случае порфиринов достаточно хорошо. Для свободных от металла порфиринов в нейтральной среде лучше выполняется условие частот и хуже — условие интенсивностей. Последнее, по-видимому, может быть объяснено тривиальным эффектом перекрытия полос II и III в спектре поглощения. Для металлопорфиринов, наоборот, хорошо выполняется условие интенсивностей (двухполосный спектр поглощения), а разность частот в спектре поглощения всегда меньше, чем в спектре испускания.

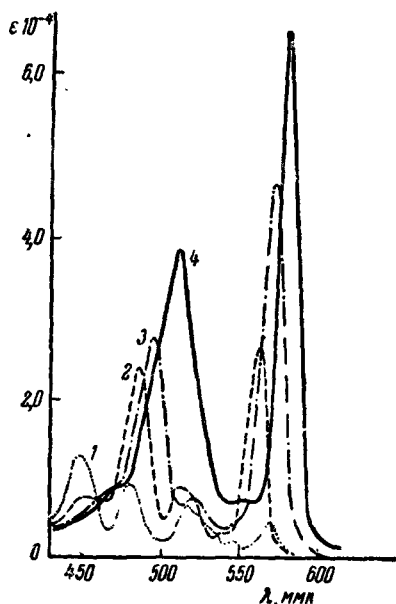


Рис. 6. Влияние азазамещения на спектры поглощения порфиринов<sup>52</sup>.  
1 — Этиопорфин; 2 — моноазатиопорфин; 3 — диаазатиопорфин; 4 — тетраазатиопорфин в диоксане<sup>52</sup>.

Следует подчеркнуть, что  $Zn$ -тетрафенилпорфин имеет две полосы флуоресценции — при 608 и 660  $m\mu$ . Таким образом, американские авторы<sup>46,57</sup> зафиксировали только вторую полосу флуоресценции, что и привело к мнимому нарушению правила зеркальной симметрии.

Из рассмотрения условий зеркальной симметрии, приведенных выше, следует, что зеркальная симметрия спектров поглощения и испускания

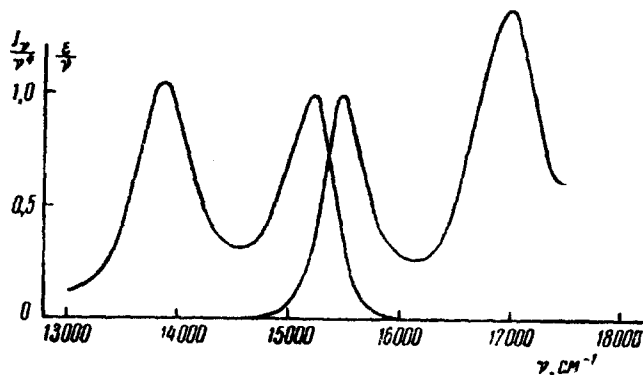


Рис. 7. Зеркальная симметрия спектров поглощения и испускания тетрафенилпорфина в изобутаноле.

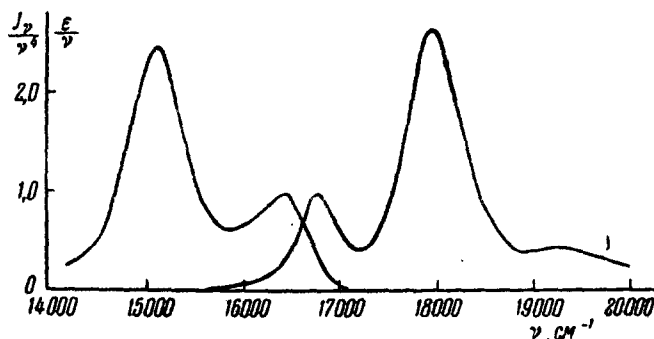


Рис. 8. Зеркальная симметрия спектров поглощения и испускания  $Zn$ -тетрафенилпорфина в изобутаноле.

обусловлена принадлежностью полос поглощения и испускания одному электронному переходу, на который налагаются колебания. Следовательно, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полосы поглощения I и II и полосы испускания в спектрах порфиринов и металлопорфиринов принадлежат колебательной структуре одного электронного перехода. В принципе возможно, что зеркальная симметрия обусловлена иными причинами и указанные полосы поглощения и испускания принадлежат разным электронным переходам. Однако эта возможность маловероятна и не имеет аналогий в литературе.

Частотный интервал между полосами поглощения металлопорфиринов обычно составляет около  $1200\text{ см}^{-1}$ , что значительно меньше интервала между полосами I и II в четырехполосном спектре, который составляет около  $1500\text{ см}^{-1}$ . Такая же разность частот ( $1500\text{ см}^{-1}$ ) проявляется и в спектре испускания металлопорфирина, что и приводит к нарушению симметрии частот. Поскольку полоса II обусловлена наложением колебаний, уменьшение частотного интервала в спектре поглощения metallo-

порфирина объясняется уменьшением частот колебаний, проявляющихся в спектре в возбужденном электронном состоянии. Возможно, что атом металла оказывает разрыхляющее действие на систему связей порфиринового кольца в возбужденном электронном состоянии.

в) Влияние внешних факторов на электронные спектры. Свойства окружающей среды слабо влияют на положение энергетических уровней порфиринового кольца, в связи с чем высказывалось мнение о своего рода экранировании хромофорных групп. Смещения спектральных полос, наблюдаемые при переходе от растворителя к растворителю или при изменении температуры в довольно широком интервале (от 77 до 500° K), не превышают обычно 5 *ммк*, т. е. около 200 *см*<sup>-1</sup>.

По сравнению с неполярным гексаном полярные растворители, а также бензол и диоксан смещают полосу поглощения I в коротковолновую сторону, а полосу IV — в длинноволновую; это различие было предположительно объяснено уменьшением колебательных частот в возбужденном состоянии под действием полярных молекул<sup>37</sup>. Так же, как и спектры порфиринов, спектры металлопорфиринов очень мало чувствительны к изменениям природы растворителя. Исключение представляют случаи, когда возможно присоединение молекул растворителя к атому металла орно-акцепторной связью за счет неподеленной пары электронов молекулы растворителя (например, пиридина<sup>63</sup>). Особенно велик эффект комплексообразования с пиридином в случае гематиновых (железо-порфириновых) соединений.

Нагревание раствора порфирина сопровождается расширением полос и смещением их в длинноволновую сторону. При понижении температуры наблюдается коротковолновое смещение и сужение полос.

При температуре жидкого кислорода полосы порфиринов расщепляются, причем следует сказать, что данные разных авторов плохо согласуются друг с другом. Для порфина описано очень отчетливое расщепление полосы II и менее отчетливое расщепление остальных полос<sup>50</sup>. У других порфиринов лучше всего проявляется структура полосы IV, хуже — III, II и I<sup>31, 63</sup>. Число обнаруженных компонент расщепления различно в работах<sup>31</sup> и<sup>63</sup>, но если судить по наиболее интенсивным компонентам, получится следующая общая картина: полоса IV расщепляется на 3 компоненты, полоса III — на 2, полосы II и I не расщепляются. Обычно указанное расщепление связывают с разрешением колебательной структуры электронных переходов, однако Дораф и Шен, обнаружив сходные явления у тетрафенилпорфина, приписали их изменению равновесия изомеров (точнее, таутомеров) с соседним и противоположным расположением атомов водорода на основании того, что эффект не наблюдался у металлопроизводных<sup>57</sup>.

Для спектров люминесценции при низких температурах наши измерения показали, что в соответствии с наблюдением Дорафа и Шена расщепление не наблюдается у металлопроизводных тетрафенилпорфина. Однако в случае металлопроизводных мезопорфирина в спектрах люминесценции проявляется структура, аналогичная проявляющейся в спектрах свободных от металла порфиринов (см. также<sup>64</sup>). На этом основании можно подвергнуть сомнению вывод о существовании NH-изомеров порфиринов, поскольку в металлопроизводных мезопорфирина NH-изомеризм в равной мере невозможен, как и в металлопроизводных тетрафенилпорфина.

Недавно Литвину и Персонову<sup>65</sup> удалось получить квазилинейные спектры люминесценции фталоцианина, Mg-фталоцианина и протопорфирина в замороженных нормальных углеводородах (по методу Шпольского). В случае протопорфирина, так же как и в случае фталоцианинов,

имеется качественное зеркальное подобие спектров поглощения и испускания. Эти факты также говорят о том, что структура, наблюдаемая в спектрах порфиринов при низких температурах, обусловлена разрешением отдельных электронно-колебательных переходов. Проявляющиеся в спектрах разности частот следует интерпретировать как частоты нормальных колебаний молекулы в основном (для спектров испускания) и возбужденном (для спектров поглощения) электронных состояниях.

г) Влияние  $pH$  среды на спектры порфиринов. Специфическое воздействие на спектры порфиринов оказывает  $pH$  среды. Это воздействие значительно сильнее, чем воздействие других факторов. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

Как известно, изменения активности водородных ионов в растворах различных красителей существенным образом сказываются на спектральных свойствах растворенных молекул<sup>66</sup>. Эти изменения спектров поглощения и люминесценции особенно значительны, если происходит ионизация растворенных молекул. Ряд особенностей строения молекул порфиринов приводит к весьма своеобразным явлениям, развивающимся в растворах порфиринов при изменении  $pH$  среды.

Во-первых, у порфиринов атомы азота, способные принимать или отдавать дополнительные заряды, расположены в центре многоатомной молекулы со сложным строением сопряженной системы связей.

Во-вторых, ионизация молекул порфиринов сопровождается коренным изменением симметрии строения  $\pi$ -электронной системы связей молекулы, что однозначно следует из результатов непосредственных поляризационных опытов<sup>67,68</sup> (см. § 6).

В-третьих, в случае порфиринов изменения  $pH$  растворов могут, в принципе, сопровождаться возникновением как одно-, так и двухзарядных ионов.

Эти обстоятельства делают исследования влияния концентрации водородных ионов на спектрально-люминесцентные свойства порфиринов весьма существенными для правильного понимания спектральных закономерностей и выяснения особенностей влияния  $pH$  на спектральные свойства этого класса соединений. Молекулы порфиринов в кислых растворах обычно находятся в виде двухзарядных ионов. Два избыточных протона при этом находятся в центре молекул.

Как следует из результатов поляризационных измерений<sup>67,68</sup>, избыточные заряды равномерно распределяются по всей  $\pi$ -электронной системе связей молекулы. В этих условиях центральные атомы азота становятся полностью эквивалентными, а симметрия молекулы может быть отнесена к точечной группе  $D_{4h}$ . Такое изменение строения сопряженной системы связей молекулы сопровождается специфическими изменениями в спектрах поглощения и люминесценции. В качестве примера на рис. 9 приведены спектры поглощения диметилового эфира протопорфирина IX, полученные для растворов с постепенно меняющимся  $pH$ <sup>69</sup>. В связи с нерастворимостью нейтральных молекул порфиринов в воде, измерения производились в неводных растворах. Поэтому говорить о  $pH$  в обычном смысле, строго говоря, нельзя. Однако вполне определенная корреляция между спектрами и относительным весовым количеством HCl имеет место.

Приведенные данные обнаруживают изобестические точки, из существования которых однозначно следует, что в растворах с различными  $pH$  имеет место равновесие только двух форм поглощающих центров \*).

\*) Впервые, по-видимому, существование таких изобестических точек отмечалось в работе<sup>70</sup>.



кулам нейтральных порфиринов соответствует четырехполосный спектр поглощения, ионам порфиринов — двухполосный. Спектр поглощения ионов оказывается в данном случае смещенным в сторону коротких длин волн, в то время как обычно добавление к молекулам избыточного не локализованного в определенном месте молекулы заряда сопровождается увеличением подвижности  $\pi$ -электронного облака и батохромным эффектом в спектрах. Эта специфическая особенность порфиринов связана, как будет показано далее (см. § 7), с изменением строения системы уровней молекулы, с вырождением электронных состояний.

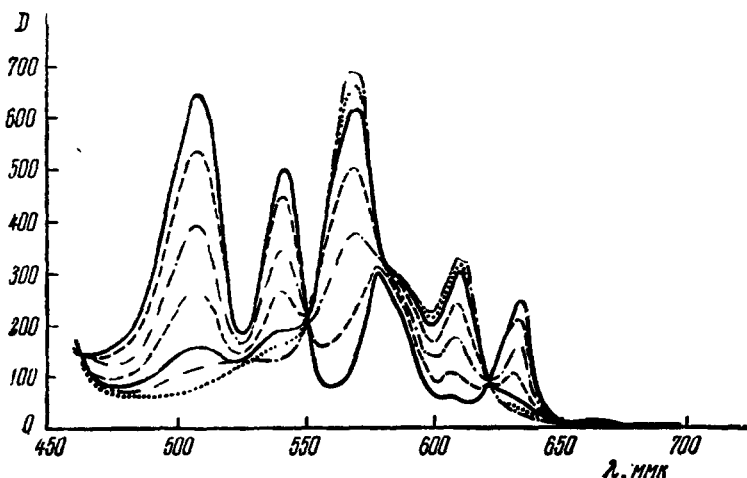


Рис. 9. Влияние кислотности среды на спектры поглощения протопорфирина.

Таким образом, из результатов изучения спектров поглощения и люминесценции растворов порфиринов с различными  $pH$ , а также из имеющихся сведений об изменениях симметрии строения сопряженной системы связей молекул порфиринов следует, что большинство порфиринов может существовать либо в форме нейтральных молекул, либо в форме двухзарядных ионов. Однозарядные ионы порфиринов имеют время жизни на несколько порядков меньше, чем двухзарядные, и в спектрах не проявляются. Такая особенность молекул порфиринов образовывать только двухзарядные ионы связаны, очевидно, с эквивалентностью центральных третичных атомов азота. В связи с этим следует отметить, что в литературе имеются указания на возможное существование однозарядного иона порфирина, у которого сильно нарушена эквивалентность пиррольных колец<sup>71</sup>. Этот случай до настоящего времени остается исключением, и весьма желательно дальнейшее изучение этого вопроса.

Некоторые особенности влияния  $pH$  на спектры поглощения наблюдаются у тетрафенилпорфина<sup>72</sup>. В кислых средах спектр становится однополосным (рис. 10), причем длинноволновая полоса поглощения имеет большой коэффициент поглощения. Вместе с тем наличие изобстической точки свидетельствует о равновесии только двух форм и в данном случае. Особенности тетрафенилпорфина в отношении влияния  $pH$  на спектры, очевидно, связаны с наличием заместителей у метиновых мостиков, а, возможно, и с включением бензольных колец в сопряженную систему (см. § 3). Однако более определенных сведений по этому вопросу не имеется. Весьма желательна теоретическая и экспериментальная разработка этого вопроса.

Несколько иначе обстоит дело с влиянием  $pH$  на спектры хлоринов. Резкое нарушение эквивалентности пиррольных колец гидрированием

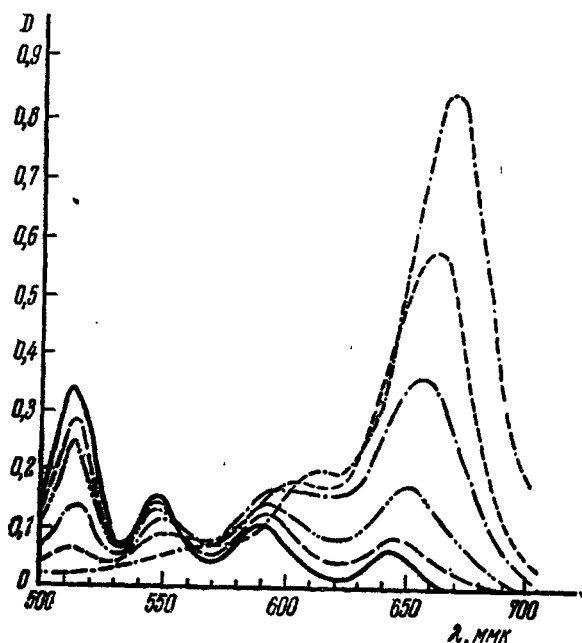


Рис. 10. Влияние кислотности среды на спектры поглощения тетрафенилпорфина<sup>3</sup>.

одной боковой двойной связи приводит к возможности существования как однозарядных, так и двухзарядных ионов<sup>73, 69</sup>. В спектрах поглощения это проявляется в смещении длинноволновой полосы поглощения в коротковолновую сторону сначала на одну величину при наличии изобестической точки (до определенных  $pH$ ), а затем на другую величину при наличии второй изобестической точки (рис. 11). Общий характер спектра не претерпевает заметных изменений. Смещение спектра в коротковолновую сторону, а не в длинноволновую, как обычно, может быть объяснено одновременным влиянием

двух причин. С одной стороны, некоторое увеличение симметрии сопряженной системы связей должно приводить, как и у порфиринов, к сближению частот электронных переходов; с другой стороны,

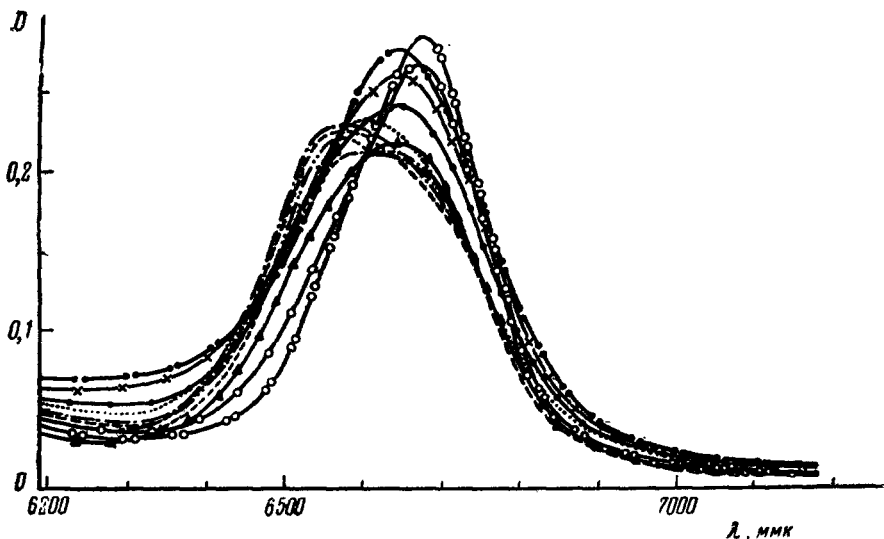


Рис. 11. Влияние кислотности среды на спектры поглощения феофитина.

увеличение подвижности зарядов смещает спектр в длинноволновую сторону. Преобладанием первой причины может быть обусловлен окончательный результат.

г) Влияние природы металла на спектры металлопорфиринов. Как уже говорилось, спектры флуоресценции люминесцирующих металлопорфиринов зеркально симметричны спектрам поглощения. Поэтому изменения спектров люминесценции в зависимости от природы металла по существу воспроизводят изменения спектров поглощения. Кроме того, многие металлопорфирины не обладают способностью люминесцировать. В связи с этим в данном разделе речь будет идти в основном о спектрах поглощения металлопорфиринов.

Электронные спектры поглощения металлопорфиринов имеют две резкие, относительно слабые полосы в видимой области спектра и интенсивную полосу Сорé, которая более узка, чем у соответствующих свободных порфиринов (рис. 12). Общий тип спектра не зависит от наличия боковых заместителей в порфириновом кольце, однако свойства последних влияют на соотношение интенсивностей и положение полос. Исследование

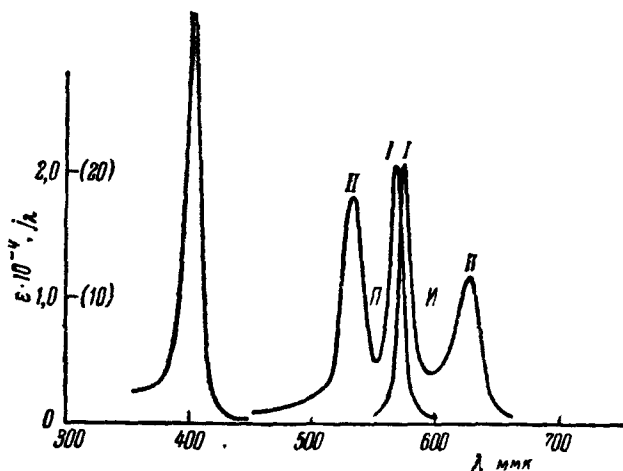


Рис. 12. Спектры поглощения и люминесценции Zn-мезопорфирина.

спектров поглощения медных комплексов различных порфиринов, проведенное Штерном и др.<sup>42</sup>, показало, что влияние боковых заместителей существенно лишь для полосы I, а полоса II почти не меняется по интенсивности и следует за полосой I с примерно постоянным интервалом  $\Delta\nu = 1170-1220 \text{ см}^{-1}$ . Поведение полосы II в двухполосном спектре аналогично поведению полос II и IV в четырехполосном спектре, которые практически не изменяются по интенсивности при переходе от одного типа спектра к другому. Для Cu-порфина, его дизамещенных и тетразамещенных с соседним расположением замещенных пиррольных колец полоса I несколько менее интенсивна, чем полоса II. Для остальных Cu-порфиринов, содержащих боковые заместители в свободных положениях пиррольных колец, полоса I интенсивнее полосы II, в том числе и для Cu-родопорфирина. В последнем случае, однако, наличие карбонильной группы приводит к иному значению  $\Delta\nu = 1425 \text{ см}^{-1}$ .

Штерн не исследовал Cu-порфины, замещенные по метинным мостикам. Оказалось, что спектры поглощения медных комплексов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -тетрафенилпорфина<sup>48</sup> и  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -тетраметилпорфина<sup>71</sup> имеют сходный вид, причем полоса I имеет очень малую интенсивность в отличие от описанных выше комплексов. Причина этого различия будет обсуждена несколько ниже.

Наиболее типичными для порфиринов являются комплексы с двухвалентными металлами. Некоторые порфирины могут давать неустойчивые, легко гидролизуемые соединения с одновалентными щелочными металлами, в которых, по-видимому, два атома металла связываются ионной связью с отрицательно заряженным кольцом. Возможны соединения порфиринов и с трехвалентными металлами, причем за счет третьей валентности металла к системе присоединяется атом хлора или другой кислотный остаток.

Одновалентные щелочные металлы, присоединяясь к порфинному кольцу, дают спектры поглощения, сходные как по положению полос, так и по соотношению интенсивностей со спектрами порфиринов в кислых средах<sup>36, 75</sup>. Этот кажущийся странным факт можно объяснить следующим образом. В кислой среде поглощает двухзарядный катион порфирина, а в соединениях со щелочными металлами — двухзарядный анион порфирина,  $\pi$ -электронная система которого, по-видимому, слабо взаимодействует с атомами щелочных металлов. Анион и катион порфирина имеют одинаковое число  $\pi$ -электронов и одинаковые свойства симметрии, отсюда — сходство их спектров поглощения. Можно сказать, что в обоих случаях мы имеем дело со спектром невозмущенного порфиринового кольца, если рассматривать комплексообразование с металлом как возмущение сопряженной системы. Несколько неясно, правда, почему имеющиеся у атомов азота аниона порфирина неподеленные пары электронов, которые должны влиять на электроотрицательность атомов азота, практически не сказываются на относительном расположении энергетических уровней порфинного кольца.

Данные о спектрах поглощения комплексов порфиринов с двухвалентными металлами<sup>36, 46, 49, 76-78</sup> могут быть суммированы следующим образом. Длина волны максимума полосы I зависит (в пределах 30—35 м.мк) от природы металла, причем для металлов одной группы таблицы Менделеева полоса I смещается в сторону больших длин волн при увеличении порядкового номера элемента. Существует связь между положением полосы I и устойчивостью комплекса<sup>77</sup>: чем меньше  $\lambda_1$ , тем устойчивее комплекс. Для металлов разных групп таблицы Менделеева можно составить следующий ряд увеличения  $\lambda_1$  (и уменьшения устойчивости): Pd < Ni < Co < Cu < Zn < Fe < Mn < Mg < Ba. Уильямс<sup>79</sup> интерпретировал этот ряд как ряд уменьшения электронно-акцепторных свойств металлов \*) и сделал вывод о том, что комплексообразование с металлом ограничивает сопряжение в кольце, поскольку во многих случаях образования хелатных соединений, когда металл расширяет сопряженную систему, полоса поглощения смещается в длинноволновую сторону как раз в обратной последовательности. Этот вывод недостаточно обоснован и вряд ли справедлив (см. ниже).

Интенсивность полосы I довольно сильно зависит от природы металла, тогда как интенсивность полосы II изменяется мало. Для мезопорфирина отношение  $J_I/J_{II}$  меняется от 3,4 у палладия до 0,65 у кадмия<sup>31, 47</sup>. Для большинства порфиринов интенсивность первой полосы следует по существу приведенному выше ряду в обратном порядке: Pd > Ni > Co > Cu > Zn > Mg > Cd, причем интенсивность полосы I обычно больше интенсивности полосы II. При теоретической интерпретации спектров следует иметь в виду, что общий характер спектра не изменяется при изме-

\*) Табличные значения потенциала ионизации, по которым обычно судят об электронно-акцепторных свойствах металла, не следуют строго этому ряду. Однако следует иметь в виду, что табличные значения относятся к свободным атомам металлов и не отражают электронно-акцепторных свойств металла в случаях перестройки электронных оболочек при комплексообразовании.

нении природы металла в центре молекулы. Атом металла при образовании молекулы металлопорфирина включается в готовую циклическую группировку. Даже сильное взаимодействие металла с кольцом для оптических  $\pi$ -электронов сводится лишь к относительно незначительному возмущению электронных состояний. В первом приближении можно считать, что взаимодействие  $\pi$ -электронов с металлом приводит лишь к «перемешиванию» волновых функций двух электронных возбужденных состояний, переходы в которые проявляются в спектре поглощения (полоса I и полоса  $\text{Coré}$ ). Чем больше «примесь» второго возбужденного состояния (полосы  $\text{Coré}$ ), тем больше интенсивность полосы I. Поскольку этот эффект «конфигурационного взаимодействия» растет с усилением взаимодействия металла с кольцом, становится понятным описанное выше возрастание интенсивности полосы I, сопровождающее ее смещение в сторону коротких волн.

Рассмотрим с этой точки зрения причину аномалии интенсивностей у металлопорфиринов, замещенных по метинным мостикам. Специально проведенное систематическое сравнение спектров поглощения металлопроизводных мезопорфирина и тетрафенилпорфина показало, что влияние природы металла на положение энергетических уровней одинаково в обоих случаях и аномалия металлопорфиринов, замещенных по  $\alpha$ - $\delta$ -положениям, наблюдается только в поведении интенсивности полосы I<sup>58</sup>. А именно, чем больше интенсивность полосы I у комплекса данного металла с мезопорфирином, тем она меньше у комплекса того же металла с тетрафенилпорфином (у Ni-тетрафенилпорфина  $J_1=0$ ). Поведение мезопорфирина типично для порфиринов, замещенных по пиррольным кольцам, а упомянутое выше сходство медных комплексов тетрафенилпорфина и тетраметилпорфина позволяет считать тетрафенилпорфин типичным представителем порфиринов, замещенных по метинным мостикам.

С точки зрения представления о конфигурационном взаимодействии эта аномалия может быть объяснена противоположным воздействием боковых заместителей в положениях 1—8 и положениях  $\alpha$ - $\delta$  на состояния оптических электронов<sup>58</sup>. В молекулах замещенных металлопорфиринов следует учитывать два возмущающих действия: действие атома металла и действие боковых заместителей. В случае порфиринов, замещенных по пиррольным кольцам, оба эффекта, очевидно, суммируются, о чем свидетельствует возрастание интенсивности полосы I как при усилении взаимодействия металла с кольцом, так и при увеличении числа боковых заместителей. В противоположность этому, в случае порфиринов, замещенных по метинным мостикам, два возмущающих фактора действуют противоположным образом, компенсируя друг друга\*). Полная компенсация имеет место в случае Ni-тетрафенилпорфина, где  $J_1=0$ .

Подтверждением высказанной точки зрения могут служить спектры Pd- и Pt-тетрафенилпорфинов, полученные Томасом и Мартеллом<sup>80</sup>. Поскольку атомы палладия и платины сильнее взаимодействуют с порфириновым кольцом, чем атом никеля (судя по положению спектральных полос), можно ожидать, что в этих комплексах влияние металла будет преобладать и  $\epsilon_I$  будет отлично от 0, причем  $\epsilon_I^{\text{Pt}} > \epsilon_I^{\text{Pd}}$ , что соответствует опыту.

Представление о конфигурационном взаимодействии было впервые использовано (в качественной форме) для описания спектров металлопро-

\*) Можно полагать, что этот же эффект приводит к филлотипу четырехполосного спектра порфиринов при наличии  $\gamma$ -замещения. Порфин имеет филлотип (полосы I и III очень слабы), введение заместителей в положения 1—8 усиливает полосы I и III, давая этиотип. Введение заместителя в  $\gamma$ -положение действует противоположным образом, несколько компенсируя воздействие заместителей пиррольных колец, что и дает филлотип спектра.

изводных тетрафенилпорфина Дорафом и др.<sup>46</sup>, которые экспериментально определили силы осцилляторов по кривым поглощения и показали, что в ряде случаев увеличение силы осциллятора длинноволнового перехода сопровождается ослаблением полосы Сорé. Подробное теоретическое рассмотрение вопроса было проведено Гоутерманом<sup>81</sup>, которому удалось объяснить ряд спектральных свойств металлопорфиринов, в частности параллелизм в свойствах металлопорфиринов с различными боковыми заместителями. Важнейшим результатом теории является установление связи между частотой длинноволнового перехода и силой осциллятора: сила осциллятора должна быть пропорциональна величине  $[b(E_C - E_{Q_0})]^2$ . Здесь  $E_C$  — энергия нижнего возбужденного состояния для данного металлопорфина,  $E_{Q_0}$  — то же для гипотетического «отсчетного» металлопорфина с теми же боковыми заместителями, у которого сила осциллятора длинноволнового перехода равна 0;  $b$  — некоторый параметр, зависящий от природы взаимодействия металла с кольцом. По оценке Гоутермана, в случае «индуктивного эффекта», когда металл влияет на потенциал атомов азота и, таким образом, изменяет энергии орбит оптических электронов,  $b$  должно быть равно 3,6, а в случае «эффекта сопряжения», когда  $p_z$ -орбита атома металла включается в  $\pi$ -электронную сопряженную систему,  $b$  должно быть равно 1. Сравнение с опытом показывает, что в координатах  $f_Q$  и  $E_Q$  экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на кривые, рассчитанные для  $b = 1$ . Это интерпретируется как преобладающая роль эффекта сопряжения  $p_z$ -орбиты. Эмпирическая связь между положением длинноволновой полосы и электроотрицательностью атома металла приводит Гоутермана к следующей картине взаимодействия металла с оптическими электронами порфиринового кольца. Незаполненная  $p_z$ -орбита атома металла включается в общую сопряженную систему; чем больше электроотрицательность атома металла, тем больше  $\pi$ -электронная плотность на нем и тем сильнее смещены уровни энергии<sup>81</sup>.

На основании проведенного выше качественного рассмотрения аномалии интенсивностей у металлопроизводных тетрафенилпорфина можно выяснить физический смысл величины  $E_{Q_0}$ . В случае порфиринов, замещенных по метинным мостикам, «отсчетным» металлопорфирином, характеризуемым величиной  $E_{Q_0}$ , является такой комплекс, в котором влияние металла на интенсивность полосы I полностью компенсирует влияние боковых заместителей. В случае порфина, насколько можно судить по литературным данным, величина  $E_{Q_0}$  относится к невозмущенному порфириному кольцу (анион порфина), что связано с квазизапрещенным характером длинноволнового электронного перехода. В случае порфиринов, замещенных по пиррольным кольцам, величина  $E_{Q_0}$  не относится ни к какому реальному металлопорфиру и является эмпирической константой («отсчетный» металлопорфирин не существует, поскольку даже в отсутствие взаимодействия с металлом полоса I имеет интенсивность, отличную от 0, а взаимодействие с металлом приводит только к усилению полосы I).

Следует сказать, что положение о возможности сильного взаимодействия  $d$ -электронов с  $\pi$ -электронами кольца<sup>79</sup> не может быть опровергнуто на основании имеющихся данных; скорее, наоборот, оно находит свое подтверждение в аномальной устойчивости комплексов порфиринов с кобальтом и никелем. Анализ Гоутермана свидетельствует лишь о слабости этого взаимодействия для оптических электронов (по сравнению с эффектом сопряжения  $p_z$ -орбиты). Можно полагать, что именно воздействие  $d$ -электронов приводит к аномальным спектрам у некоторых железопорфириновых комплексов.

Как уже указывалось, при наличии гидрированных пиррольных колец введение металла не приводит к столь значительному изменению спектра

поглощения, как это имеет место у собственно порфиринов. Длинноволновая полоса остается наиболее интенсивной из всех видимых полос, однако ее интенсивность изменяется от металла к металлу. Для тетрафенилхлорина установлено, что интенсивность первой полосы следует ряду  $Mg > Zn > Cd > \text{св. осн.} > Cu > Co$ , причем сумма сил осцилляторов видимых полос и полосы Сорé имеет для данного металлохлорина примерно то же значение, что и для комплекса этого металла с тетрафенилпорфином<sup>47</sup>. Иначе говоря, интенсивная красная полоса возникает как бы за счет полосы Сорé. Как и в случае металлопорфиринов, усиление взаимодействия металла с кольцом в молекуле металлохлорина сопровождается смещением полосы I в коротковолновую сторону<sup>47, 82</sup>, что свидетельствует о сходстве волновых функций возбужденных состояний в обоих случаях. Особенностью металлохлоринов является то, что интенсивность полос поглощения в желто-зеленой области падает с уменьшением длины волны. Этим металлохлорины существенно отличаются от свободных хлоринов, спектры которых в желто-зеленой области сохраняют порфириновую структуру.

Для спектров поглощения металлопроизводных азапорфиринов и фталоцианина характерно наличие интенсивной длинноволновой полосы поглощения, интенсивность и положение которой слабо зависят от природы металла. Положение этой полосы следует ряду, приведенному выше для порфиринов. Интересно, что спектр Mg-фталоцианина по форме похож на спектр хлорофилла, так что Mg-фталоцианин можно рассматривать как синтетический аналог хлорофилла. Параллельное исследование хлорофилла и Mg-фталоцианина позволило А. Н. Теренину и его школе получить ценные сведения о природе первичных фотохимических реакций хлорофилла, что существенно для проблемы фотосинтеза (см., например,<sup>83</sup>).

д) Переходы с участием метастабильных состояний. Кальвин и Дораф, по-видимому, впервые обнаружили фосфоресценцию растворов металлопорфиринов при низких температурах<sup>45</sup>. Их данные указывают, что присутствие металла необходимо для наблюдения фосфоресценции, т. е. что металл способствует переводу молекулы в метастабильное триплетное состояние. Последовавшие исследования подтвердили наличие фосфоресценции у металлопроизводных различных пиррольных пигментов, причем оказалось, что квантовый выход фосфоресценции у медных комплексов довольно велик (по качественной оценке). Эти явления были интерпретированы с точки зрения принятых представлений о спин-орбитальном взаимодействии, согласно которым введение в органическую молекулу тяжелого или парамагнитного атома (ион меди, например, имеет один неспаренный электрон при большой массе ядра) приводит к «перемешиванию» волновых функций синглетных и триплетных состояний, а, следовательно, к возрастанию вероятностей синглет-триплетных переходов, т. е. к снятию интеркомбинационного запрета<sup>84</sup>. Этот эффект должен приводить к ослаблению флуоресценции, сопровождаемому усилением фосфоресценции, длительность которой должна уменьшаться с усилением возмущающего действия металла. На опыте получается более сложная зависимость флуоресценции и фосфоресценции от природы металла. Этот вопрос будет подробнее рассмотрен в § 5.

На рис. 13 представлены спектры фосфоресценции Zn-мезопорфирина и Zn-тетрафенилпорфина при  $-183^\circ \text{C}$ . Наблюдаемые в них частотные интервалы тождественны с частотными интервалами в спектрах флуоресценции при той же температуре, причем в случае Zn-тетрафенилпорфина не обнаруживается расщепление полос (как и в спектре флуорес-

ценции). Это неудивительно, так как в спектрах обоих типов свечения проявляются колебания молекул в основном состоянии. Можно сделать вывод, что симметрия электронной координатной функции триплетного состояния та же, что у синглетного. Особенностью спектров фосфоресценции является заметно большая интенсивность первой полосы.

В последнее время, благодаря работам Норриша и Портера<sup>85, 86</sup>, успешно развивается новое направление в изучении триплетных состояний молекул. Идея метода состоит в переводе значительной доли поглощающих молекул в метастабильное состояние с помощью мощной кратковременной световой вспышки и снятии спектра поглощения через интервал времени, меньший,

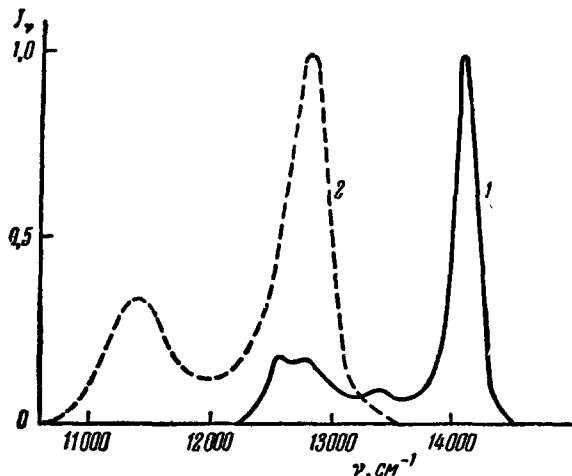


Рис. 13. Спектры фосфоресценции при  $T=77^\circ\text{K}$ :  
1 — Zn-мезопорфирина; 2 — Zn-тетрафенилпорфина.

времени жизни молекулы в метастабильном состоянии. Этот новый, весьма перспективный метод изучения бирадикалов позволяет получить ряд новых сведений, которые не могут быть получены при изучении фосфоресценции. Применение методов импульсной спектроскопии к изучению порфиринов началось совсем недавно. Ряд работ посвящен изучению обесцвечивания эвакуированных растворов хлорофилла<sup>87, 88</sup>. Было обнаружено, что спиртовые растворы хлорофилла несколько обесцвечивают-

ся в области спектра 465—480  $\text{м.мк.}$  Наоборот, в области 525  $\text{м.мк.}$  поглощение возрастает. Длинноволновая полоса поглощения никаких заметных изменений по данным<sup>87, 88</sup> не претерпевает. Примерная длительность жизни образующихся продуктов составляет около  $5 \cdot 10^{-4}$  сек. Несколько позже Ливингстон<sup>89</sup> установил, что в спектре поглощения, соответствующем триплет-триплетным переходам, нет полосы поглощения в красной части спектра, а полоса, соответствующая полосе Сорé, расщепляется на две сильно перекрывающихся полосы. Последующие исследования других авторов, относящиеся к различным порфиринам, также указывают на расщепление полосы, соответствующей полосе Сорé<sup>90</sup>. Типичная кривая поглощения для одного из порфиринов (тетрафенилпорфина) приведена на рис. 14. В данном случае в длинноволновой области спектра имеется небольшая полоса поглощения. Интересно, что у других соединений, в частности у бактериохлорофилла и хлорофиллов<sup>91</sup>, в этой области спектра поглощения нет. Описанные изменения в спектрах под действием мощных кратковременных вспышек в настоящее время приписываются процессам, связанным с триплет-триплетным поглощением. Вместе с тем спектральные изменения в этих условиях весьма напоминают обычные фотохимические процессы, происходящие в растворах под действием света<sup>92, 93</sup>. В связи с этим нужна большая тщательность и осторожность при проведении такого рода экспериментов и интерпретации их результатов.

В работе Пекаринена и Линшица по изучению металлопроизводных тетрафенилпорфина<sup>91</sup>, а также Теренина с соавторами<sup>94, 95</sup> по изучению



металлопроизводных фталоцианина установлена тесная связь между спектральными изменениями, наблюдающимися под действием мощных световых вспышек, и природой центрального атома металла в молекулах исследованных соединений. Если введение атомов магния или цинка в центр молекулы способствует обнаружению триплет-триплетного поглощения, то введение атомов меди, никеля и кобальта приводит к исчезновению эффекта обесцвечивания растворов. Поскольку в данном случае имеет место определенная корреляция между способностью молекул обнаруживать эффект обесцвечивания и длительностью жизни молекул в метастабильном состоянии, в настоящее время принято объяснять отрицательный результат в изучении триплет-триплетного поглощения

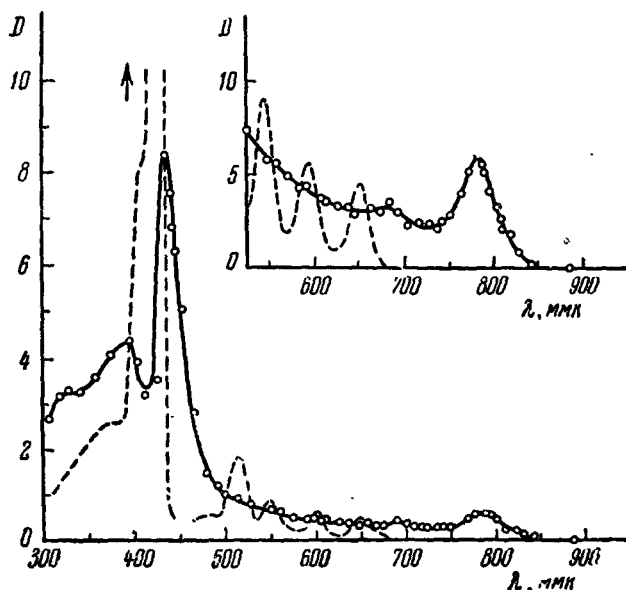


Рис. 14. Спектр триплет-триплетного поглощения тетрафенилпорфина<sup>91</sup>.

медных, никелевых и других металлопроизводных порфиринов быстрой дезактивацией триплетного состояния. Если это так, то сокращение длительности фотолитической вспышки и увеличение ее мощности должно позволить обнаруживать триплет-триплетное поглощение и в этих случаях.

Заканчивая изложение основных результатов изучения триплетных состояний молекул порфиринов, следует еще раз подчеркнуть желательность тщательного разграничения процессов фотохимических превращений молекул под действием света и процессов, связанных с переходами между триплетными состояниями молекул. Представляется также весьма перспективным применение методов импульсной спектроскопии к изучению фотохимических реакций с участием молекул порфиринового ряда, особенно для обнаружения и изучения короткоживущих продуктов фотохимических превращений. Плодотворность применения импульсных методов исследования убедительно продемонстрирована в недавней работе Теренина с сотрудниками<sup>96</sup>. Ими обнаружено возникновение фотовосстановленных форм некоторых хлорофиллоподобных соединений, приписываемое обратному электронному обмену между молекулами растворителя и пигмента, накопившимися в триплетном состоянии.

## § 5. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД И ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Важной физической характеристикой люминесцирующих систем является квантовый выход люминесценции, позволяющий судить о судьбе поглощенной световой энергии. Не менее важна величина длительности люминесценции. Параллельное исследование квантового выхода и длительности позволяет определять вероятности излучательных и безызлучательных переходов в люминесцирующих центрах.

Особый интерес вызывает величина квантового выхода флуоресценции хлорофилла в связи с вопросом о превращениях энергии при фотосинтезе. Первая оценка Принса дала значение выхода для хлорофилла 10%<sup>97</sup>. Затем Форстер и Ливингстон произвели измерения с помощью интегрирующей сферы для ряда пиррольных красителей, давшие для хлорофилла «а» значение  $B=25\%$ <sup>98</sup>. Позже выяснилось, что этот результат также несколько занижен и значение квантового выхода для хлорофилла «а» составляет около 33% (в среднем по разным растворителям<sup>99-101</sup>). Для порфиринов литературные данные указывают на значение квантового выхода флуоресценции около 10%<sup>98</sup>.

Длительность флуоресценции хлорофилла и родственных соединений была измерена почти одновременно рядом авторов<sup>102-104</sup>. Величина  $\tau$  для хлорофилла «а» равна  $5,0 \cdot 10^{-9}$  сек, для феофитина «а» —  $5,5 \cdot 10^{-9}$ , замена магния на цинк дает  $\tau=3,7 \cdot 10^{-9}$  сек. В работе<sup>103</sup> было определено также «естественное» время жизни возбужденного состояния по интегралу абсорбции для видимых полос хлорофилла, которое оказалось совпадающим с величиной  $\tau/B$ .

Более систематическое сопоставление значений выхода и длительности флуоресценции, с одной стороны, и интегралов абсорбции, с другой, показывает, однако, что предсказываемая теорией связь между этими величинами (соотношение Кравца<sup>105</sup>) выполняется в случае порфиринов, металлопорфиринов и родственных соединений при условии, что интегрирование производится по двум полосам поглощения, зеркально симметричным полосам испускания<sup>58</sup>.

В табл. I приведены измеренные значения выхода и длительности и значения вероятности излучательного перехода  $f$  ( $f = \frac{1}{\tau_e}$ ), определенные двумя способами (по интегралу абсорбции и по люминесцентным характеристикам).

Таблица I

Вещество	B	$\tau \cdot 10^9$ (сек)	$f_{\text{фл}} \cdot 10^{-6}$ (сек <sup>-1</sup> )	$f_{\text{абс}} \cdot 10^{-6}$ (сек <sup>-1</sup> )
Мезопорфирин . . . . .	0,10	13,7	7,3	8,0
Zn-мезопорфирин . . . . .	0,07	2,7	27,0	27,0
Протопорфирин . . . . .	0,11	12,8	8,6	7,1
Протопорфирин-катион . . . .	0,05	2,6	19,0	20,0
Тетразапорфин . . . . .	0,12	3,7	32,0	32,0
Mg-тетразапорфин . . . . .	0,45	6,2	73,0	83,0
Mg-фталодианин . . . . .	0,80	7,6	108,0	109,0

Если определить интеграл абсорбции только для наиболее длинноволновой полосы поглощения или, наоборот, для четырех полос (в случае четырехполосного спектра), то значения  $f$ , определенные разными методами, резко расходятся. Например, для протопорфирина интегрирование по одной полосе дает  $f = 2,3 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ , интегрирование по четырем поло-

сам дает  $f = 2,6 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ , тогда как  $B/\tau = 8,6 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$  \*). Очевидно, выполнение правила зеркальной симметрии у производных порфина не обусловлено случайными причинами, а отражает равенство моментов перехода для электронно-колебательных переходов с участием одних и тех же колебаний в основном и возбужденном электронных состояниях.

Перейдем к вопросу о вероятностях безызлучательных переходов в порфиинном кольце. Аналогично вероятности излучательного перехода вероятность безызлучательного перехода может быть определена по измеренным значениям квантового выхода и длительности флуоресценции:

$$d = \frac{1-B}{\tau}.$$

Для свободных от металла порфиринов величина вероятности безызлучательного перехода в 10 раз превышает вероятность излучательного перехода и составляет около  $7 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ . Введение легких металлов (например, магния) практически не влияет на эту величину \*\*).

Сравнение свойств различных магниевых комплексов показывает, что аза- и бензозамещение уменьшает вероятность безызлучательных переходов в порфиинном кольце (для Mg-тетразапорфина  $d = 4,5 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ , для Mg-фталоцианина  $d = 1,3 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ ). Интересно, что без металла наблюдается обратный эффект: азамещение приводит к росту величины  $d$ . В молекуле хлорофилла вероятность безызлучательного перехода в два раза больше, чем в молекулах порфиринов и Mg-порфиринов.

Замена атома магния атомом цинка, имеющим больший заряд ядра  $Z$ , приводит к заметному возрастанию вероятности безызлучательного перехода (для Zn-мезопорфина  $d = 1,7 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ). При низкой температуре у цинковых комплексов наблюдается фосфоресценция, что указывает на существование иного пути дезактивации возбужденного состояния, помимо непосредственной конверсии в основное состояние, — безызлучательных переходов в метастабильное триплетное состояние. Причиной, нарушающей интеркомбинационный запрет, является спин-орбитальное взаимодействие, которое растет пропорционально  $Z^4$ . Как уже говорилось, фосфоресценция металлопорфиринов была обнаружена Кальвином и Дорафом<sup>45</sup>; роль спин-орбитального взаимодействия подчеркивалась Беккером и Каша<sup>84</sup> и подробно обсуждалась Эллисон и Беккером<sup>64</sup>. Фосфоресценция особенно интенсивна у Cu-порфиринов, которые не обладают флуоресценцией. Увеличение вероятностей интеркомбинационных переходов по сравнению с цинком можно связать с наличием у иона меди парамагнитного момента, создаваемого неспаренным электроном.

Давно известно, что многие металлопорфирины не обладают способностью флуоресцировать. По аналогии с медными комплексами можно было бы полагать, что причиной отсутствия флуоресценции является переход возбужденных молекул в триплетное состояние. Однако опыт показывает, что выход фосфоресценции большинства нефлуоресцирующих металлопорфиринов значительно меньше, чем у медных комплексов, а длительность фосфоресценции не меньше<sup>64</sup>. Механизм спин-орбитального взаимодействия не объясняет, таким образом, отсутствия флуоресценции у комплексов порфиринов с тяжелыми металлами, хотя играет, по-видимому, существенную роль во всех комплексах.

\*) Следует отметить, что совпадение значений  $\tau_e$ , полученных разными способами для хлорофилла при интегрировании по всем видимым полосам поглощения<sup>103</sup>, легко может быть объяснено слабостью полос поглощения хлорофилла в желто-зеленой области спектра.

\*\*) Для металлопорфиринов результаты расчета уменьшались вдвое, поскольку возбужденное состояние, как будет показано в § 7, дважды вырождено.

Комплексы мезопорфирина с никелем и серебром практически не обладают ни фосфоресценцией, ни флуоресценцией. Для объяснения этих фактов Гоутерман <sup>106</sup> предположил, что атом никеля имеет низко лежащее триплетное состояние, взаимодействующее с  $\pi$ -электронными состояниями кольца, а атом серебра может служить акцептором электрона после возбуждения. Оба объяснения являются гипотетическими.

Анализ экспериментальных данных о фосфоресценции металлопорфиринов приводит к следующему общему выводу. Введение в порфирины тяжелых металлов увеличивает не только вероятность перехода в триплетное состояние, но и вероятность непосредственной конверсии в основное состояние, причем соотношение между этими вероятностями определяется индивидуальными свойствами электронной оболочки металла в комплексе, а также свойствами боковых заместителей в порфирином кольце. Последнее обстоятельство может быть весьма существенным. Так, у металлопроизводных тетрафенилпорфина фосфоресценция менее интенсивна, чем у порфиринов, замещенных по пиррольным кольцам <sup>68</sup>.

Одним из процессов дезактивации возбужденного состояния, который может иметь место в порфирином кольце, является перенос энергии возбуждения от кольца к центральному атому металла. На эту возможность указывают результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик комплексов фталоцианина с редкими землями <sup>107</sup>. Оказалось, что комплекс с европием сравнительно интенсивно флуоресцирует (с выходом около 15%). Комплекс с гадолинием, обладающим очень большим магнитным моментом, флуоресцирует слабее, а комплекс с иттербием практически не флуоресцирует. Ионы европия и иттербия сходны по свойствам, но различаются расположением возбужденных уровней: в случае европия (а также гадолиния) возбужденный уровень лежит выше синглетного уровня фталоцианинового кольца и перенос энергии от кольца к иону редкой земли невозможен, тогда как в случае иттербия перенос энергии возможен (уровень иттербия лежит ниже уровня кольца). По-видимому, отсутствие флуоресценции у комплекса фталоцианина с иттербием обусловлено переносом энергии возбуждения к иону иттербия с последующей безызлучательной дезактивацией. Эти данные можно рассматривать как косвенное доказательство возможности внутримолекулярной миграции энергии в порфирином кольце.

В заключение этого параграфа рассмотрим вопрос об «активации» флуоресценции хлорофилла, обнаруженной почти одновременно Евстигнеевым, Гавриловым и Красновским <sup>108</sup> и Ливингстоном, Уотсоном и Маккардл <sup>109</sup>. Это явление заключается в том, что хлорофилл, обладающий сравнительно высоким квантовым выходом флуоресценции в полярных растворителях (30—35%), не флуоресцирует в тщательно очищенных неполярных растворителях; при добавлении очень малых количеств полярных веществ (вода, спирты, амины и т. д.) выход быстро растет, достигая вышеуказанных значений. Аналогично ведет себя Mg-фталоцианин, однако другие металлопорфирины и металлохлороины не обнаруживают явления, так же как и свободный феофитин.

До настоящего времени не существует достоверного объяснения явления активизации флуоресценции. Имеются две диаметрально противоположные точки зрения. Согласно одной из них, высказанной Евстигнеевым <sup>110</sup>, в чистых неполярных растворителях образуются нефлуоресцирующие димеры; активация флуоресценции объясняется дезагрегирующим действием полярных молекул. Согласно второй точке зрения, свободная молекула хлорофилла не обладает флуоресцентной способностью и приобретает ее только при присоединении полярной молекулы <sup>109, 111, 112</sup>. Некоторые авторы <sup>111, 112</sup> объясняют гипотетическое отсутствие флуо-

ресценции у несвязанных молекул хлорофилла тем, что в молекуле хлорофилла возможны  $n \rightarrow \pi^*$ -переходы, причем частота  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода меньше частоты длинноволнового  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Если это так, то вероятность излучательного перехода из нижнего возбужденного состояния в основное мала и этот переход происходит безызлучательным путем; при введении же в молекулу полярных добавок частота  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода становится меньше частоты  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, вероятность излучательного перехода из нижнего возбужденного состояния в основное при этом резко возрастает, что и объясняет активацию флуоресценции. Обнаруженная Беккером и Фернандесом фосфоресценция хлорофилла в чистых неполярных средах при температуре жидкого азота (при комнатной температуре практически отсутствовала флуоресценция) была соотнесена с переходом из триплетного состояния  $^3(n, \pi^*)$  в основное и рассматривалась как подтверждение изложенной гипотезы<sup>113</sup>.

Представление об отсутствии флуоресцентной способности у несвязанных молекул хлорофилла, по-видимому, необоснованно. Во-первых, все другие флуоресцирующие металлопорфирины, включая Zn-феофетин, флуоресцируют и в сухих неполярных растворителях; во-вторых, флуоресцентной способностью обладают все известные хелаты магния; в-третьих, проявление  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в области длинноволнового поглощения хлорофилла маловероятно из общих соображений и не согласуется с малой длительностью упомянутой выше фосфоресценции. Вопрос об активации флуоресценции хлорофилла может иметь непосредственное отношение к вопросу о механизме первичных фотосинтетических реакций. Очевидна необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

## § 6. ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА

а) Предельная поляризация люминесценции и симметрия строения молекул порфиринов. Исследование поляризованной флуоресценции является одним из очень эффективных методов молекулярной спектроскопии. Изучение анизотропии процессов поглощения и испускания света в молекулах дает ценные сведения о свойствах молекулярных осцилляторов, а в ряде случаев и о строении молекул<sup>59, 114</sup>. Следует отметить, однако, что систематические исследования поляризации флуоресценции порфиринов были по существу начаты лишь в последние годы, несмотря на их очевидную необходимость для понимания сущности оптических процессов в порфинном кольце.

Анизотропия излучения (поляризация флуоресценции) изотропных растворов является проявлением анизотропии элементарных молекулярных осцилляторов и анизотропии возбуждающего света. При возбуждении плоско поляризованным светом, электрический вектор которого вертикален, преимущественно возбуждаются те молекулярные осцилляторы, которые имеют ориентацию, близкую к вертикальной. Если осцилляторы излучения совпадают по направлению с осцилляторами поглощения и молекулы жестко закреплены в среде, то преимущественно излучают опять-таки вертикально ориентированные осцилляторы. Вследствие этого свет люминесценции, распространяющийся в горизонтальном направлении, частично поляризован. Как показывает расчет, степень поляризации для совпадающих по направлению линейных осцилляторов поглощения и излучения, определяемая как  $\frac{J_z - J_x}{J_z + J_x}$ , где  $J_z$  и  $J_x$  — интенсивности колебаний электрического вектора по вертикальному и горизонтальному направлениям, должна быть равна  $1/2$ . Совпадение направлений имеет место

для осциллятора длинноволновой полосы поглощения и осциллятора люминесценции (оно обычно несколько нарушается колебаниями ядер, составляющих скелет молекулы). В дальнейшем изложении мы будем называть предельной поляризацией величину  $P_0$ , измеренную именно в этом частном случае, т. е. при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения, по возможности ближе к частоте чисто электронного перехода.

Модель линейного осциллятора применима лишь к случаю молекул достаточно низкой симметрии. В случае плоских молекул, имеющих ось симметрии выше второго порядка, возможно несколько равновероятных

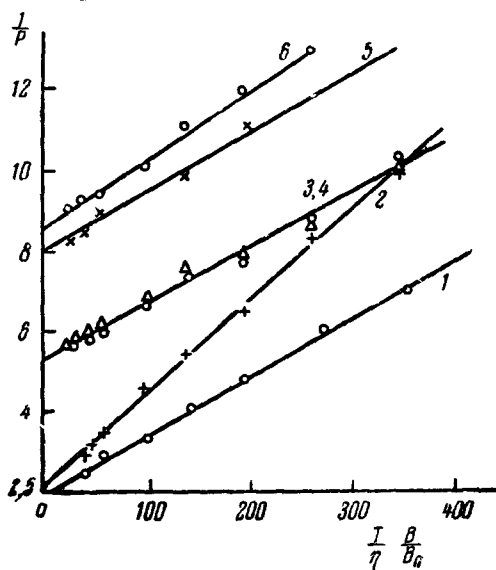


Рис. 15. Зависимость  $\frac{1}{P}$  от  $\frac{T}{\eta} \cdot \frac{B}{B_0}$  для:

1 — хлорофилла «а»; 2 — тетрафенилпорфина; 3 — Zn-мезопорфина; 4 — мезопорфина в кислой среде; 5 — Zn-тетрафенилпорфина; 6 — Mg-фталоцианина.

направлений для осциллятора, лежащего в плоскости молекулы, и процессы поглощения и испускания света следует моделировать так называемым «плоским осциллятором», составляющие которого по любым взаимно перпендикулярным направлениям  $x$  и  $y$  в плоскости молекулы одинаковы, а составляющая по оси  $z$  равна 0. С квантовомеханической точки зрения это связано с наличием у высокосимметричных молекул дважды вырожденных состояний. Теоретическое значение предельной поляризации для совокупности плоских осцилляторов равно  $1/7$  <sup>115</sup>. Существует, таким образом, связь между симметрией молекул и предельной поляризацией люминесценции. Это дает возможность экспериментально изучать симметрию молекул поляризационным методом.

Метод предельной поляризации был применен для исследования симметрии молекул порфиринов <sup>67, 68</sup>. До последнего времени отсутствовали рентгенографические данные о симметрии молекул порфиринов (было установлено лишь, что молекулы порфиринов являются плоскими <sup>116</sup>). Для фталоцианинов Робертсоном с сотрудниками был произведен полный рентгеноструктурный анализ <sup>13, 117, 118</sup>. Хотя эти исследования считаются классическими, их результаты не позволяют сделать определенные выводы относительно симметрии молекул металлофталоцианинов, не говоря уже о порфиринах. Согласно Робертсону, молекула фталоцианина без металла имеет вытянутую форму, введение атома никеля уменьшает отклонение от тетрагональной симметрии, но не полностью (0,06 против 0,12 Å). Выполненный недавно Крутом рентгеноструктурный анализ Ni-этиопорфина <sup>119</sup> также не позволяет судить о «тонкой структуре» центра порфиринового кольца. Следует отметить, что метод исследования симметрии по предельной поляризации имеет то преимущество, что он позволяет получать одновременно сведения о свойствах длинноволнового осциллятора, необходимые для интерпретации спектра. Экспериментальные значения предельной поляризации флуоресценции, определенные путем экстраполяции и бесконечной вязкости для Mg-тетрафенилпорфина, Zn-тетрафенилпорфина, Mg-тетраазаворфина и Mg-фталоцианина (12—13%) оказа-

лись меньше теоретического значения  $1/7$  (рис. 15). Это дает возможность, учитывая структурные формулы этих соединений, а также плоскострое-ние сопряженных систем, сделать вывод о принадлежности молекул сим-метрично замещенных металлопорфиринов, а следовательно, и металло-производных незамещенного порфина к точечной группе симметрии  $D_{4h}$ . Столь высокая симметрия означает полную эквивалентность симметрично расположенных атомов и связей, эквивалентность пиррольных колец и от-сутствие в них «полуизолированных» двойных связей. В частности, совершенно эквивалентны все четыре связи  $Mg-N$ . Существенно, что сим-метричное аза- и бензозамещение не нарушает принадлежности молекулы к группе  $D_{4h}$  \*).

Высокая симметрия исследованных молекул, несомненно, обусловлена эффектом сопряжения (делокализацией  $\pi$ -электронов). В отличие от хо-рошо изученного случая бензола эффект сопряжения в порфинном кольце не приводит к полной эквивалентности всех связей, поскольку геометрия тетрапиррольного сопряженного цикла не допускает симметрии выше 4-го порядка.

Для свободных от металла порфиринов были получены высокие зна-чения предельной поляризации, близкие к  $1/2$  и практически не отличаю-щиеся от известных значений предельной поляризации люминесцирую-щих красителей. Эти факты свидетельствуют об отсутствии в нейтральных молекулах порфиринов осей симметрии выше 2-го порядка. Можно заклю-чить также, что атомы водорода в центре молекулы порфина занимают фиксированные положения, а не перемещаются свободно от одного атома азота к другому, так как в последнем случае излучающий осциллятор изменял бы ориентацию и люминесценция была бы сильно деполаризована. Поскольку процесс испускания имеет длительность порядка  $10^{-8}$  сек, время пребывания центральных протонов в фиксированных положениях должно быть больше указанного значения \*\*).

Отнесение нейтральной молекулы порфина к определенной группе симметрии 2-го порядка связано с определением положения центральных атомов водорода. Кроме естественного предположения о расположении протонов у противоположных атомов азота, имеются и другие гипотети-ческие возможности. Однако, как отмечалось выше (§ 3), этим гипотезам противоречит ряд экспериментальных фактов, в частности данные инфра-красной спектроскопии.

Таким образом, мы приходим к следующей картине строения нейтраль-ных молекул порфина и его симметрично замещенных производных. Ука-занные молекулы принадлежат к точечной группе симметрии  $D_{2h}$ , причем атомы водорода в центре молекулы связаны с противоположными атомами азота обычной ковалентной связью. Связанные с атомами водорода имин-ные атомы азота не эквивалентны третичным атомам азота, несущим непо-деленные пары электронов. Вследствие этого нарушена эквивалентность пиррольных колец, что и приводит к симметрии  $D_{2h}$ .

В случае мезопорфина и протопорфина, имеющих асимметрично расположенные боковые заместители, предельная поляризация металло-производных и катионов, образующихся в кислой среде, также очень низка (17—18%), хотя и превышает  $1/7$ . Эти результаты позволяют

\*) Мы отмечаем это кажущееся тривиальным положение, поскольку недавно Мэсон, анализируя упомянутые работы Робертсона, пришел к неверному выводу о нали-чии «конъюгационной дисторсии» во фталоцианиновом кольце при наличии металла <sup>14</sup>.

\*\*) К этому выводу еще в 1946 г. пришли Эрдман и Корвин <sup>7b</sup>. Однако их аргу-ментация, основанная на сходстве абсорбционных спектров этиопорфина и N-метил-этиопорфина, подвергалась критике <sup>51</sup>. Результаты поляризационных измерений являются существенным подтверждением указанного вывода.

приписать сопряженным системам асимметрично замещенных металлопорфиринов и соответствующих катионов приближенную симметрию  $D_{4h}$ . Таким образом, при введении в центр молекулы порфирина двух добавочных протонов происходит процесс, аналогичный тому, что имеет место при введении металла: четыре атома азота становятся эквивалентными, и плотность электронного облака выравнивается. Следует отметить, что отклонение от  $1/4$  в сторону больших значений в указанных случаях превышает ошибку опыта и, следовательно, имеет место лишь приближенная симметрия 4-го порядка. С другой стороны, эти данные свидетельствуют о высокой чувствительности метода предельной поляризации, поскольку боковые заместители типа алкильных не вступают в сопряжение с кольцом, т. е. слабо взаимодействуют с оптическими  $\pi$ -электронами, что, в частности, проявляется в малом влиянии таких заместителей на электронные спектры.

В случае важнейшего из пиррольных пигментов — хлорофилла — предельная поляризация, несмотря на наличие в центре молекулы атома магния, высока и не отличается от предельной поляризации феофитина (42%). Это легко объясняется тем, что вследствие гидрирования одного из пиррольных колец симметрия сопряженной системы резко нарушена и введение металла не повышает симметрии молекулы. Молекула хлорина имеет лишь одну ось 2-го порядка (симметрия  $C_{2v}$ ), молекула металлохлорина имеет такую же симметрию. На основании аналогии с металлопорфиринами можно полагать, что три негидрированных пиррольных кольца металлохлорина эквивалентны, так как гидрирование одного из четырех эквивалентных пиррольных колец не нарушает эквивалентности трех остальных. В соответствии с этим в структуре металлохлоринов отсутствует «полуизолированная» двойная связь. Так же, как и в молекулах металлопорфиринов, должны быть одинаковыми связи атома металла с тремя атомами азота (несколько неясен вопрос о возможности равноценной связи металла с азотом гидрированного пиррольного кольца).

б) Поляризационные спектры и осцилляторная модель молекул порфиринов. Изложенные выше результаты изучения поляризованной люминесценции порфиринов относились к случаю возбуждения в длинноволновой полосе поглощения (совпадающие по направлению осцилляторы поглощения и излучения).

При переходе к возбуждению в других полосах поглощения степень поляризации люминесценции резко изменяется, зачастую принимая отрицательные значения. Характерная зависимость степени поляризации от длины волны возбуждения носит название поляризационного спектра. Анализ поляризационных спектров позволяет определять примерную взаимную ориентацию молекулярных осцилляторов, соответствующих различным полосам поглощения (поскольку осциллятор люминесценции совпадает по направлению с осциллятором длинноволнового поглощения). Поляризационный спектр наряду с величиной предельной поляризации является важнейшей характеристикой поляризованной люминесценции и имеет фундаментальное значение для анализа молекулярных спектров<sup>59, 114</sup>.

Перейдем к рассмотрению поляризационных спектров порфиринов. Во всех указанных выше случаях низкой предельной поляризации зависимость степени поляризации от длины волны возбуждающего света отсутствует, что является дополнительным подтверждением высокой симметрии молекул и существования плоского осциллятора излучения\*).

\*) Здесь уместно отметить, что аналогичные факты (низкая степень поляризации флуоресценции и ее независимость от длины волны возбуждения) были значительно позже получены в работе Бара, Ланга, Шнабеля и Куна<sup>120</sup>, которые также связывают



Поляризационный спектр порфирина без металла (тетрафенилпорфина) был впервые измерен Вейглом<sup>56</sup> с целью проверки теоретической работы Платта<sup>111</sup>. Вейглу не была известна зависимость степени поляризации от  $\lambda_{\text{исп}}$ , и он производил измерения степени поляризации по существу для первой полосы испускания; лишь при возбуждении в полосе I анализируемый свет содержал значительную долю второй полосы испускания, в результате чего было получено заниженное значение степени поляризации (28%) при вязкости, близкой к бесконечной.

Как показали экспериментальные исследования, степень поляризации флуоресценции порфиринов резко зависит от длины волны испускания, причем второй полосе испускания соответствует низкое положительное значение степени поляризации при возбуждении в длинноволновой

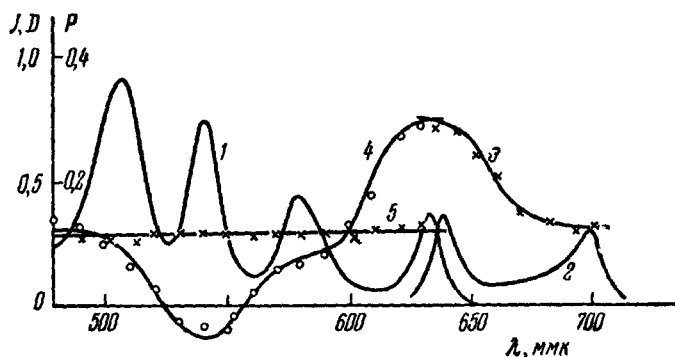


Рис. 16. Поляризационные спектры протопорфирина.

1 — Спектр поглощения; 2 — спектр люминесценции; 3 — зависимость  $P$  от  $\lambda_{\text{исп}}$  при возбуждении в полосе I; 4 — зависимость  $P$  от  $\lambda_{\text{возб}}$  при измерении в полосе I; 5 — то же при измерении в полосе II.

полосе поглощения<sup>121</sup>. Для выяснения сущности различий между двумя полосами флуоресценции и для изучения ориентации молекулярных осцилляторов поглощения были предприняты исследования поляризационных спектров порфиринов для каждой из двух полос испускания в отдельности<sup>122</sup>.

Измерения показали, что поляризационные спектры разных порфиринов, измеренные для первой полосы флуоресценции, подобны. При возбуждении в полосе поглощения I  $P$  имеет высокое положительное значение, при возбуждении в полосе III — отрицательное, а полосам II и IV соответствуют низкие положительные значения  $P$  (рис. 16). Важной особенностью поляризационных зависимостей у порфиринов являются зеркальная симметрия участка поляризационного спектра в области полос поглощения I и II и зависимость  $P$  от  $\lambda_{\text{исп}}$  относительно частоты чисто электронного перехода.

их с высокой симметрией молекул. Однако в работе немецких авторов величина предельной поляризации не определялась. Кроме того, в работе<sup>120</sup> содержится ряд неверных положений, на которых мы остановимся в следующем разделе, посвященном интерпретации электронных спектров. В работе Бара и др. некоторое недоумение вызывает отсутствие ссылки на работу П. П. Феофилова<sup>115</sup>, устанавливающую связь между предельной поляризацией и симметрией молекул. Авторы получают теоретическое значение  $1/2$ , вновь и притом некорректно — в основу расчета положено физически неправильное представление о двух сортах молекул, для которых углы между осциллятором излучения и осциллятором длинноволнового поглощения равны соответственно 0 и 90°. Отсутствует также ссылка на вышедшую двумя годами раньше работу<sup>67</sup>, где поляризационный метод впервые применен к исследованию симметрии молекул порфиринов.

При измерениях во второй полосе флуоресценции оказалось, что степень поляризации практически не зависит от длины волны возбуждения (рис. 16). Такой вид поляризационного спектра является вполне естественным для высокосимметричных молекул, но для низкосимметричных молекул этот результат необычен и ранее не наблюдался\*). Независимость  $P$  от  $\lambda_{\text{возб}}$  и близость значений  $P$  к  $1/2$  свидетельствуют о том, что излучающий осциллятор имеет примерно одинаковые составляющие по двум взаимно перпендикулярным направлениям в плоскости молекулы, т. е. является плоским осциллятором. Можно было бы попытаться моделировать вторую полосу испускания линейным осциллятором, повернутым на  $45^\circ$

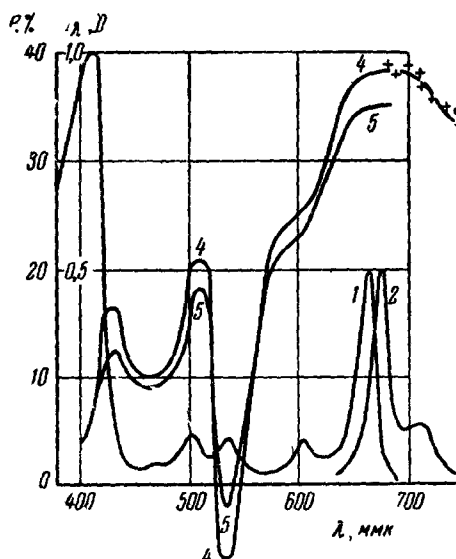


Рис. 17. Поляризационные спектры феофитина.

1 — Спектр поглощения; 2 — спектр люминесценции; 3 — зависимость  $P$  от  $\lambda_{\text{исп}}$  при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения; 4 и 5 — поляризационные спектры при измерении в I и II полосах люминесценции соответственно.

ориентированные взаимно перпендикулярно, а второй и четвертой полосам поглощения соответствуют плоские осцилляторы; в испускании первой полосе соответствует линейный осциллятор, совпадающий по направлению с осциллятором длинноволнового поглощения, а второй полосе соответствует плоский осциллятор. Все осцилляторы лежат в плоскости молекулы.

Были произведены также измерения поляризационных спектров феофитина «а» для первой и второй полос флуоресценции (рис. 17). В этом случае зависимость степени поляризации от длины волны излучения значительно слабее, чем у порфиринов, и в соответствии с этим поляризационные спектры для двух полос испускания мало отличаются друг от друга. Аналогично случаю феофитина, измерения не обнаружили заметной зависимости  $P$  от  $\lambda_{\text{исп}}$  у тетразапорфина. Поскольку оба эти соединения

относительно осциллятора первой полосы в плоскости молекулы, но симметрия системы требует введения другого такого же осциллятора, повернутого на  $-45^\circ$  относительно осциллятора первой полосы, что эквивалентно плоскому осциллятору.

Таким образом, обнаруженное различие поляризационных спектров для двух полос флуоресценции может быть интерпретировано только с помощью представления о двух осцилляторах, ответственных за две полосы в спектре испускания. Эти осцилляторы различаются по своим физическим свойствам: первой полосе соответствует линейный осциллятор, второй полосе соответствует плоский осциллятор. На основании этого результата можно провести до конца осцилляторное моделирование оптических процессов в молекулах порфиринов.

В случае симметрии  $D_{4h}$  всем полосам поглощения и испускания соответствуют плоские осцилляторы. В случае симметрии  $D_{2h}$  первой и третьей полосам поглощения соответствуют линейные осцилляторы,

\*) Следует отметить, что эффект выравнивания поляризационного спектра при переходе ко второй полосе испускания был также повторен в упомянутой выше работе Бэра, Ланга, Шнабеля и Куна <sup>120</sup>.

имеют интенсивную длинноволновую полосу поглощения, напрашивается вывод о том, что эта зависимость наблюдается лишь при малой интенсивности длинноволновой полосы. Иными словами, существование плоского осциллятора в испускании связано, по-видимому, с квазизапрещенным характером длинноволнового электронного перехода в молекулах порфиринов.

В случае тетразапорфина степень поляризации при возбуждении в первой полосе поглощения имеет высокое положительное значение (предельная поляризация 40%), а при возбуждении во второй полосе — высокое (по абсолютной величине) отрицательное значение (—17%). Таким образом, двум интенсивным полосам поглощения тетразапорфина, сливающимся в одну при введении металла, соответствуют два взаимно перпендикулярных линейных осциллятора. Аналогичный результат был получен Бэром и др.<sup>120</sup> для сульфированного фталоцианина.

Рассмотрение поляризационного спектра феофитина показывает, что он имеет близкое сходство с поляризационным спектром протопорфирина. В частности, полосе III в спектре поглощения феофитина соответствует отрицательное значение поляризации; при переходе к полосе IV поляризация меняет знак. Если учесть, что полосы III и IV в спектре феофитина мало отличаются по положению и интенсивности от соответствующих полос протопорфирина, то можно предположить, что гидрирование одного из пиррольных колец не влияет на ориентацию осциллятора полосы III, равно как и на другие его свойства. Если это так, то осциллятор полосы I также сохраняет ориентацию, а изменяются только сила осциллятора и частота. Таким образом, эффект гидрирования можно свести к изменению («возмущению») электронных уровней порфинного кольца. Такая точка зрения высказывалась ранее Плеттом<sup>111</sup> и Сили<sup>123</sup> на основании теоретических соображений. Однако в настоящее время еще нет достаточных оснований, чтобы отвергнуть гипотезу Рабиновича о том, что при гидрировании возникает новый возбужденный уровень.

В заключение рассмотрим поляризационный спектр хлорофилла. Огромная роль хлорофилла в живой природе делает его наиболее интересным объектом исследования, и не случайно, что именно с хлорофилла были начаты исследования поляризованной флуоресценции пиррольных пигментов. Первые измерения были выполнены Ф. Перреном, который определил степень поляризации, экстраполированную к бесконечной вязкости для трех длин волн возбуждающего света, соответствующих полосе Сорé и длинноволновой полосе поглощения<sup>124</sup>. Отдельные участки поляризационного спектра хлорофилла были измерены Феофиловым<sup>125</sup>. В 1952 г. Штуп и Кун опубликовали поляризационный спектр<sup>126</sup>, от которого Кун вынужден был впоследствии отказаться<sup>120</sup>. Наконец, в широком интервале длин волн и с достаточной точностью поляризационный спектр хлорофилла был измерен Гудхиром, который исследовал также феофитин, бактериохлорофилл и бактериофеофитин<sup>127</sup>. Наши данные для хлорофилла и феофитина удовлетворительно согласуются с результатами Гудхира, а также Перрена и Феофилова, причем исследование металлопроизводных феофитина показало, что поляризационный спектр хлорофилла является типичным для металлофеофитинов<sup>82</sup>.

В поляризационном спектре хлорофилла отсутствует участок отрицательной поляризации, имеющийся у феофитина. Однако в области полосы III поляризационный спектр имеет минимум ( $P$  близка к 0). Учитывая значительное перекрытие полос в желто-зеленой области спектра у металлохлоринов, можно полагать, что полосе III соответствует осциллятор, ориентированный перпендикулярно длинноволновому. Это можно интерпретировать как уменьшение частоты соответствующего осциллятора

(полосы III) феофитина. В связи со сказанным выше о сходстве свойств возбужденных уровней порфиринов и хлоринов это смещение полос вполне естественно. Действительно, при введении атома металла в негидрированное порфириновое кольцо пиррольные кольца становятся эквивалентными и частоты взаимно перпендикулярных осцилляторов полос I и III, проходящих через пиррольные кольца, становятся равными, что и приводит к возникновению плоского электронного осциллятора. При этом частота осциллятора полосы III уменьшается, а полосы I увеличивается. При наличии гидрированного пиррольного кольца симметрия низка и полосы не могут слиться в одну, но общая тенденция смещения полос должна быть той же, что и наблюдается на опыте. Однако поляризационные спектры хлоринов и металлохлоринов нельзя еще считать детально расшифрованными и очевидна необходимость дальнейших исследований.

#### § 7. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ ПОРФИРИНОВ

а) Теоретическое рассмотрение спектров порфиринов. Важная роль порфириновых пигментов в процессе фотосинтеза не может быть полностью раскрыта без исчерпывающих сведений о наиболее низком возбужденном состоянии молекулы. Поэтому интерпретация электронных спектров порфиринов привлекала и привлекает многих исследователей. Первые попытки интерпретации спектров этого класса соединений относятся к 30-м годам. Разные авторы независимо приходили к сходным точкам зрения, сущность которых заключается в следующем: все четыре полосы поглощения в видимой области спектра принадлежат одному электронному переходу, а полоса Сорé — другому<sup>32, 35, 37, 63, 97</sup>. Основанием для такой гипотезы послужило приблизительное равенство интервалов частот между соседними спектральными полосами порфиринов и близость этих интервалов к частотам колебаний, проявляющихся в электронных спектрах полиенов. Эта гипотетическая интерпретация получила широкое распространение и вошла в монографическую литературу<sup>3</sup>.

Значительно позже Блюменфельдом<sup>128</sup> была выдвинута совершенно противоположная интерпретация спектров порфиринов, согласно которой все полосы поглощения соответствуют отдельным электронным переходам. Используя методы теории групп, Блюменфельд удовлетворительно объяснил некоторые закономерности в спектрах порфиринов. Однако такая интерпретация встречается с большими затруднениями. В частности, эта гипотеза не может объяснить, почему спектр флуоресценции содержит две полосы, а не одну, как это обычно имеет место у сложных молекул.

В последнее время появился ряд теоретических работ, авторы которых пытаются определить положение энергетических уровней порфириновой системы расчетным путем. Эти исследования привели к существенно иным представлениям, чем описанные выше гипотезы. Расчеты велись различными модификациями метода молекулярных орбит (методом свободного электрона и методом линейной комбинации атомных орбит). Следует сразу же отметить, что эти попытки теоретического рассмотрения спектров порфиринов основываются на грубых теоретических представлениях и не могут претендовать на строгое решение вопроса. В связи с этим любые экспериментальные факты, позволяющие хотя бы в некоторой степени продвинуться вперед в решении этого вопроса, имеют первостепенное значение.

Первой теоретической работой по спектроскопии порфиринов была работа Симпсона<sup>129</sup>. Применение метода ЛКАО с большими упрощениями

(предполагалась полная ароматичность порфиринового цикла, не учитывалась электроотрицательность атомов азота и др.) позволило построить схему уровней молекулы. Однако длинноволновый электронный переход, согласно этим расчетам, должен лежать в инфракрасной области спектра. Поскольку этот вывод не соответствует действительности, автор приходит к выводу о неполной ароматичности порфиринового кольца. В связи с этим пришлось предположить, что две боковые двойные связи и два атома азота, связанных с атомами водорода, изолированы от сопряженной системы и, следовательно, существуют два изомера порфина  $D_{2h}$  и  $C_{2v}$ . Соответствующий расчет методом свободных электронов на замкнутой петле, прокалиброванный по спектру бензола, дал для «центра тяжести» полос значение  $\lambda = 615$  мкм. Автор считает результат удовлетворительным, учитывая грубость исходных предположений.

В модели «свободного электрона» по Симпсону переходы происходят между орбитами  $e^{\pm 4i\phi}$  и  $e^{\pm 5i\phi}$ . В основном состоянии система имеет суммарный угловой момент, равный 0 (+4+4-4-4). При переходе одного электрона на орбиту  $e^{\pm 5i\phi}$  возможны два случая:  $L = \pm 1$  (+4+5-4-4) или (+4+4-4-5) и  $L = \pm 9$  (+4+4-4+5) или (+4-5-4-4). Таким образом, возникают вырожденные состояния, причем состояние с  $L = \pm 9$  лежит ниже в соответствии с правилом Гунда. Переходы с  $\Delta L = \pm 1$  разрешены, а переходы с  $\Delta L = \pm 9$  запрещены. Отсюда — объяснение слабости длинноволновых полос поглощения у порфиринов. Четырехполосный спектр получается в результате наложения спектров двух изомеров и снятия вырождения вследствие низкой симметрии их молекул. Полоса Сорé соответствует четырем разрешенным переходам, мало отличающимся в спектральном отношении. Таким образом, в противоположность «колебательной» гипотезе все четыре полосы поглощения порфина приписываются отдельным электронным переходам, хотя и связываются они с существованием таутомерных форм.

Несколько позже были произведены расчеты методом ЛКАО, но с учетом электроотрицательностей атомов азота и углерода<sup>130</sup>. Для предсказания спектров порфина и тетрагидропорфина вводились поправки на перекрытие атомных орбит. Значение параметра  $\beta$ , по аналогии с другими циклическими сопряженными системами, принималось равным  $23\,000\text{ см}^{-1}$ . Симметрия молекулы при расчете предполагалась  $D_{4h}$ . Без учета электроотрицательности атомов азота результаты совпадают с результатами Симпсона: наиболее длинноволновый переход оказывается расположенным в инфракрасной области спектра. Авторы связывают это с несовершенством расчета. Расчеты предсказывают переход  $a_{2u} \rightarrow e_g$ , соответствующий длинноволновой полосе поглощения, и два перехода  $a_{1u} \rightarrow e_g$  и  $b_{2u} \rightarrow e_g$ , соответствующие полосе Сорé. Таким образом, предсказываются два электронных перехода в видимой области спектра, так как вырожденные уровни расщепляются. Учет электроотрицательности атомов азота приводит к усложнению картины: в видимой области получаются два дважды вырожденных перехода или четыре при учете расщепления.

Учет разветвления сопряженной системы связей порфина и наличия гетероатомов в методе «свободного электрона»<sup>131</sup> не приводит к существенным изменениям. В этом случае для порфина также предсказываются два дважды вырожденных перехода в видимой области, однако результаты лучше согласуются с экспериментом. Положение этих полос поглощения оказывается следующим: для перехода  $a_{2u} \rightarrow e_g$  640 мкм, для перехода  $a_{1u} \rightarrow e_g$  495 мкм.

Мэтлоу<sup>132</sup> пытался учесть различие между иминными и третичными атомами азота. Однако, калибровка расчета по длинноволновой полосе поглощения порфина с максимумом у 634 мкм, который, как выяснилось,

принадлежит примеси, а не самому порфиру <sup>50</sup>, обесценивает полученные результаты. Автор пришел к выводу, что порфин представляет собой смесь (двух) изомеров, а дигидропорфин — трех.

Недавно Кун и Хубер <sup>133</sup> произвели расчеты для порфина и тетрагидропорфина методом свободного электрона с учетом симметрии системы и электроотрицательности атомов азота. Приписывание определяющей роли атомам азота привело к перемене местами предсказанных переходов по сравнению с предыдущими авторами и не дало других новых результатов. Учет самосогласованного поля в методе ЛКАО <sup>134</sup> приводит к предсказанию для порфина одного дважды вырожденного перехода для симметрии  $D_{4h}$  и двух для более низкой симметрии. Следует отметить, что и в данном случае использовались произвольно выбранные параметры.

Наконец, Плэтт <sup>111</sup>, опираясь на результаты расчетов и используя гипотезу Эрдмана и Корвина <sup>75</sup>, которые еще в 1946 г. предположили, что четырехполосный спектр соответствует симметрии  $D_{2h}$ , а двухполосный —  $D_{4h}$ , предложил следующую полуэмпирическую интерпретацию спектров порфиринов. Поскольку порфин в кислой среде практически имеет однополосный спектр, эту полосу Плэтт предложил интерпретировать как 0—1-переход и считать, что 0—0-переход запрещен правилом отбора для углового момента (по Симпсону), а колебания нарушают запрет. Введение боковых заместителей, нарушающих точную симметрию молекулы  $D_{4h}$ , приводит к появлению слабой полосы поглощения, соответствующей 0—0-переходу. Было предложено считать, что у двухзарядных ионов порфиринов имеются два дважды вырожденных состояния; переход в одно из них запрещен, во второе — разрешен (полоса Сорé). Понижение симметрии приводит к снятию вырождения, в результате чего имеет место четырехполосный спектр. Таким образом, полосы I и III принадлежат различным электронным переходам, а полосы II и IV обусловлены наложением колебаний. Гипотеза, предложенная Плэттом, удовлетворительно описывала большинство известных экспериментальных фактов. Однако поляризационные измерения Вейгла <sup>56</sup>, как уже отмечалось, показали, что каждой полосе поглощения соответствует свое значение степени поляризации в поляризационном спектре, что скорее подтверждает схему четырех электронных уровней, чем двух.

Таким образом, теоретическое рассмотрение вопроса грубыми методами квантовой химии приводит к неоднозначным результатам и в настоящее время не дают возможности надежно интерпретировать электронные спектры порфиринов. Очевидно, для создания обоснованной интерпретации спектров порфиринов необходим тщательный анализ экспериментальных данных.

б) Экспериментальные предпосылки. Для создания правильной интерпретации спектров порфиринов существенны следующие экспериментальные факты:

1. В результате введения в молекулу порфина атома металла или двух избыточных протонов (в кислой среде) четырехполосный спектр переходит в двухполосный, а полоса Сорé практически не изменяется. Как уже отмечалось, экспериментально показано, что это связано с переходом от симметрии  $D_{2h}$  к симметрии  $D_{4h}$  и что длинноволновый переход в молекулах порфиринов в кислой среде и металлопорфиринов происходит с участием дважды вырожденных состояний <sup>68</sup>. Эти факты явно не согласуются с первой гипотетической интерпретацией спектров порфиринов, но без труда объясняются второй и третьей.

2. Спектры испускания порфиринов, имеющие две полосы независимо от числа полос в спектре поглощения, зеркально симметричны двум наиболее длинноволновым полосам поглощения и не зависят от длины

волны возбуждающего света (см. § 4). Этот факт не может быть объяснен первой и второй гипотезами, так как в соответствии с правилом зеркальной симметрии Левшина колебания, проявляющиеся в спектре поглощения, должны проявиться и в спектре люминесценции<sup>59</sup>. Поэтому в соответствии с первой интерпретацией в спектре испускания следует ожидать четырех полос, а по второй — одной. Вообще говоря, при предположении о возможности существования двух близко расположенных основных уровней у молекул порфиринов зеркальная симметрия спектров может быть объяснена и с точки зрения второй гипотезы случайным совпадением разностей энергий нижних и верхних уровней. Однако правило зеркальной симметрии, достаточно хорошо выполняющееся, в данном случае налагает определенные требования также и на волновые функции этих состояний, что делает такое предположение маловероятным. Кроме того, зеркальная симметрия имеет место и в поляризационных свойствах, что требует еще более искусственных предположений. Существенным доводом в пользу колебательного происхождения полосы II и отнесения полос III и IV (в случае четырехполосного спектра) к другому электронному переходу является совпадение значений вероятностей излучательных переходов, определенных по интегралу абсорбции и по люминесцентным характеристикам ( $\tau$  и  $B$ , см. § 5). Это совпадение имеет место лишь при интерпретации по полосам поглощения I и II, зеркально симметричным полосам испускания. Очевидно, выполнение правила зеркальной симметрии у порфиринов не обусловлено случайными причинами. Следует отметить, что из независимости спектров испускания от длины волны возбуждающего света, а также из наличия структурного поляризационного спектра вытекает невозможность интерпретации полос порфиринов как принадлежащих попарно двум таутомерным формам.

3. Первая и третья полосы в спектре порфина имеют чрезвычайно малую интенсивность ( $f \sim 0,01$ ); в кислой среде полоса I очень слаба<sup>40</sup>. Введение различных боковых заместителей слабо сказывается на общем характере спектра, однако интенсивности полос I и III чувствительнее к этому воздействию, чем полосы II и IV<sup>7</sup>. Слабость полос поглощения говорит о квазизапрещенном характере соответствующих переходов. Это не противоречит первой из обсуждаемых гипотез, но неодинаковая чувствительность разных полос к небольшим структурным изменениям и распределение интенсивностей в спектре поглощения порфина лишь с большим трудом могут быть объяснены, если стать на эту точку зрения. Для второй гипотезы остается невыясненным, почему все полосы поглощения в видимой области спектра соответствуют квазизапрещенному переходу и почему существует такая избирательная чувствительность к структурным изменениям. Наоборот, третья гипотеза естественным образом объясняет эти факты. Действительно, если переход запрещен и полосы поглощения имеют место только в результате возмущающего действия колебаний, то введение боковых заместителей, нарушающее симметрию системы, будет сказываться на интенсивности запрещенного перехода и очень слабо сказываться на полосах, возникающих в результате снятия запрета колебаниями.

4. Поскольку степень поляризации дважды меняет знак в пределах видимого спектра поглощения, первая гипотеза с трудом согласуется с экспериментом. Вторая гипотеза для приведения в соответствие с этими опытами требует невероятных предположений: например, для объяснения существования плоского осциллятора у второй полосы испускания приходится предполагать, что вблизи основного уровня расположены два близких по энергиям уровня (вырожденные состояния невозможны для симметрии  $D_{2h}$ ). Вместе с тем третья гипотеза легко объясняет эти

факты без искусственных предположений. Для этого достаточно, учитывая квазизапрещенный характер длинноволнового перехода в молекулах порфиринов, принять во внимание существенную роль колебаний как возмущающего фактора, снимающего запрет, о чем будет идти речь ниже.

Анализ приведенной совокупности экспериментальных данных позволяет определить симметрию электронных и колебательных состояний, проявляющихся в спектрах порфиринов<sup>135</sup>.

в) Интерпретация электроно-колебательных спектров. Как известно, теория групп позволяет классифицировать электронные и колебательные состояния молекул по свойствам преобразования волновых функций относительно различных операций симметрии.

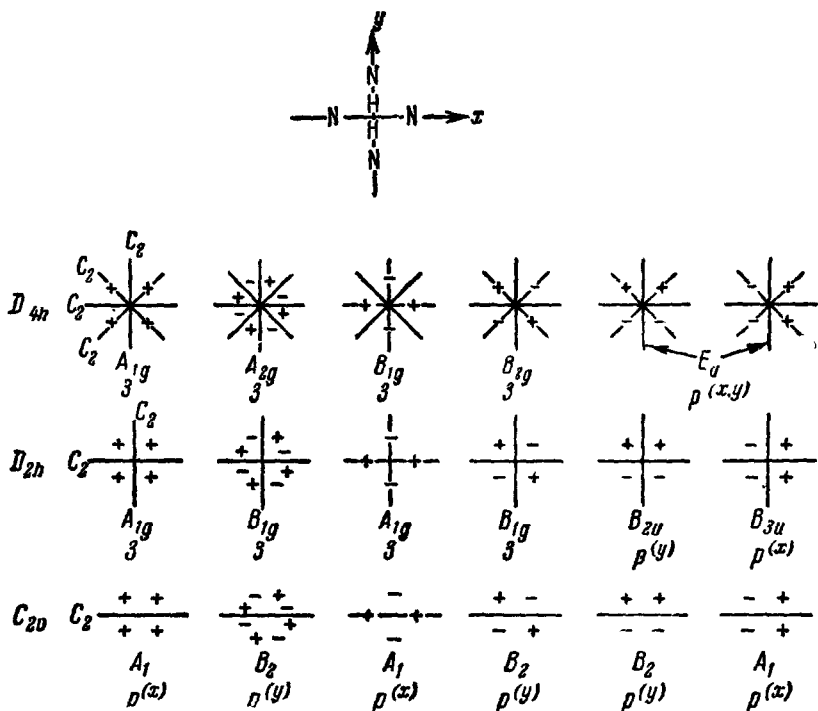


Рис. 18. Типы симметрии возможных  $\pi$ -электронных состояний порфиринового кольца.

$\pi$ -электроны имеют ту особенность, что их орбиты обязательно антисимметричны по отношению к операции отражения в плоскости молекулы. Это ограничивает число возможных типов орбит, а следовательно, и состояний. В частности, для симметрии  $D_{4h}$  возможны только орбиты  $A_{1u}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $E_g$  (см. например, <sup>130</sup>). Теория групп для симметрии  $D_{2h}$  дает только невырожденные четные состояния  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{2g}$  и дважды вырожденные нечетные состояния  $E_u$ . При понижении симметрии до  $D_{4h}$  состояние  $E_u$  расщепляется на два —  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ , а четные состояния изменяют символы:  $A_{1g}$  и  $B_{1g}$  переходят в  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$  и  $B_{2g}$  переходят в  $B_{1g}$ . Рис. 18 иллюстрирует сказанное. Знаки «+» и «-» обозначают знак волновой функции.

Основное электронное состояние порфиринов, как и у других классов соединений, должно быть полносимметричным ( $A_{1g}$ ). Используя таблицы прямых произведений (см., например, <sup>136</sup>) и учитывая возможные типы



симметрии  $\pi$ -электронных состояний, нетрудно получить следующие правила отбора для порфиринов. В поглощении разрешены только переходы в вырожденные состояния  $E_u$  (для симметрии  $D_{4h}$ ) и в состояния  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  (для симметрии  $D_{2h}$ ). Моменты переходов  $A_{1g} - B_{2u}$  и  $A_{1g} - B_{3u}$  взаимно перпендикулярны. В соответствии с этим на рис. 18 состояния, переходы в которые разрешены из основного состояния, обозначены буквой «р», а запрещенные — буквой «з». Там же указана поляризация перехода. В случае симметрии  $C_{2v}$  (дигидропорфин) в связи с отсутствием центра симметрии все переходы, запрещенные для групп симметрии  $D_{4h}$  и  $D_{2h}$ , становятся разрешенными.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что разрешенный переход у металлопорфиринов и двухзарядных ионов порфиринов соответствует полосе Сорé. Согласно вышеизложенному, эту полосу необходимо соотнести с переходом  $A_{1g} - E_u$ . Малое изменение формы этой полосы при понижении симметрии означает, что возникшие в результате расщепления дважды вырожденного состояния  $E_u$  состояния  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  близки по энергии. По-видимому, полосе Сорé нейтральных молекул порфиринов соответствуют два разрешенных перехода, имеющих близкую частоту и ориентированных в соответствии с поляризационным спектром взаимно перпендикулярно.

Как уже отмечалось, у металлопорфиринов и катионов порфиринов нижнее возбужденное состояние также является дважды вырожденным. В соответствии с этим длинноволновый переход ( $A_{1g} - E_u$ ) в этом случае должен быть разрешен правилами отбора для симметрии  $D_{4h}$ . Поэтому малую интенсивность полосы I в этом случае нельзя объяснить запретом по симметрии и приходится привлекать другие соображения. В частности, Симпсон использовал для этой цели понятие «запрета по моменту». Не вдаваясь в анализ взглядов различных авторов по этому вопросу, можно отметить, что в кольцевых сопряженных системах возможны причины, сильно ослабляющие переходы, не запрещенные по симметрии. Аналогичные соображения можно высказать и для симметрии  $D_{2h}$ : относительно слабая интенсивность полос I и III может быть обусловлена теми же причинами.

Подтверждением предположения, о том, что запрет не связан с симметрией молекул, в данном случае служит сравнение спектров поглощения и люминесценции порфина и тетразапорфина. Интенсивные полосы поглощения тетразапорфина родственны полосам I и III порфина, так как при последовательном замещении мостиковых атомов углерода на атомы азота интенсивность этих полос растет, а положение практически не меняется. При введении металла интенсивные полосы поглощения тетразапорфина, принадлежащие разрешенным переходам  $A_{1g} - B_{2u}$  и  $A_{1g} - B_{3u}$ , осцилляторы которых взаимно перпендикулярны, сливаются в одну полосу, осциллятор которой является плоским. Эта аналогия показывает, что электронные возбужденные состояния не различаются по типу симметрии в обоих случаях и, следовательно, в случае порфина переходы не запрещены по симметрии.

Необходимость моделировать полосу II нейтральных молекул порфиринов плоским осциллятором указывает на наличие двух равновероятных переходов  $A_{1g} - B_{3u}$  и  $A_{1g} - B_{2u}$ , ответственных за эту полосу (черта над символом означает электронно-колебательную волновую функцию). Анализ прямых произведений для групп симметрии  $D_{2h}$  показывает, что такие состояния могут возникать при возбуждении колебаний  $\alpha_{1g}$  и  $\beta_{1g}$ . Таким образом, в электронных спектрах порфиринов проявляется полносимметричное колебание  $\alpha_{1g}$ , не изменяющее направления осциллятора, и неполносимметричное колебание  $\beta_{1g}$ , дающее переход, ориентированный

перпендикулярно чисто электронному переходу. Равенство  $X$ - и  $Y$ -компонент в электронно-колебательных полосах (плоский осциллятор), наблюдающееся на опыте, означает, что эти колебания проявляются в спектре в равной мере.

Известно, однако, что применение принципа Франка—Кондона к сложным молекулам требует преимущественного проявления в спектре полностью симметричных колебаний. Для устранения этого противоречия необходимо учесть квазизапрещенный характер электронных переходов в молекулах порфиринов.

Известно, что колебательная структура запрещенных переходов возникает вследствие зависимости матричного элемента дипольного момента

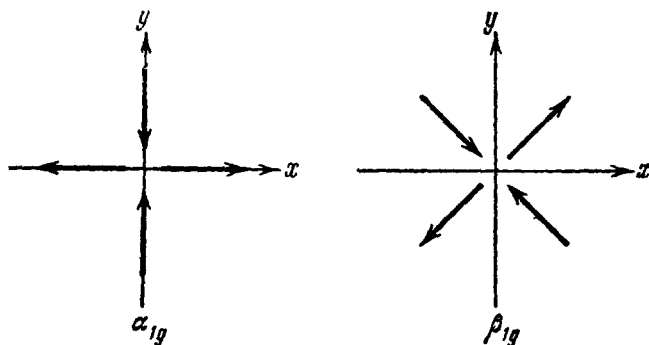


Рис. 19. Вероятные формы колебаний, проявляющиеся в электронных спектрах порфиринов.

перехода от координат ядер <sup>136,137</sup>. Для малых смещений ядер момент перехода может быть разложен в ряд по нормальным координатам

$$D = D_0 + \sum_i D_i q_i + \sum_{ik} D_{ik} q_i q_k + \dots,$$

где  $q_i$  — нормальные координаты, дающие величину смещения в  $i$ -м нормальном колебании. Если  $D_0 = 0$  (запрещенный переход), то колебательные полосы все же проявляются в спектре вследствие наложения неполносимметричных колебаний за счет членов  $D_i q_i$ , определяющих интенсивность и поляризацию переходов, т. е. неполносимметричные колебания, нарушая симметрию равновесной конфигурации, снимают запрет. Для того чтобы коэффициенты  $D_i$  не обращались в нуль, необходимо, чтобы электронно-колебательная волновая функция имела трансформационные свойства одного из состояний, переход в которое разрешен.

В случае порфиринов  $D_0$  не равно нулю, но все же очень мало (особенно для порфина). В связи с этим члены  $D_i$  должны играть существенную роль. В данном случае механизм участия колебаний в электронно-колебательных переходах мало отличается от случая строго запрещенных переходов: колебания, нарушая равновесную конфигурацию, возмущают систему и снимают запрет.

Полносимметричные и неполносимметричные колебания проявляются в спектрах в равной мере потому, что оба типа колебаний играют в данном случае одинаковую роль — они являются возмущающим фактором, снимающим квазизапрет.

Из возможных типов колебаний  $\alpha_{1g}$  вероятнее проявление в спектре колебаний, изображенных на рис. 19 и сходных по форме с колебаниями

$\beta_{1g}$  \*). Попытка оценить интенсивности X- и Y-компонент в спектре поглощения порфиринов в полосе II действительно приводит к возможности равенства этих компонент <sup>58</sup>.

Таким образом, предположение о колебательном происхождении полос II и IV в спектрах поглощения порфиринов, равно как и полосы II в спектре люминесценции, находится в хорошем согласии с экспериментом. К сожалению, количественное объяснение равенства X- и Y-компонент в названных полосах поглощения и испускания в настоящее время невозможно, так как неизвестен точный вид зависимости  $D$  от колебательных координат.

Приведенное выше рассмотрение экспериментальных фактов с привлечением теории групп позволяет интерпретировать спектры поглощения

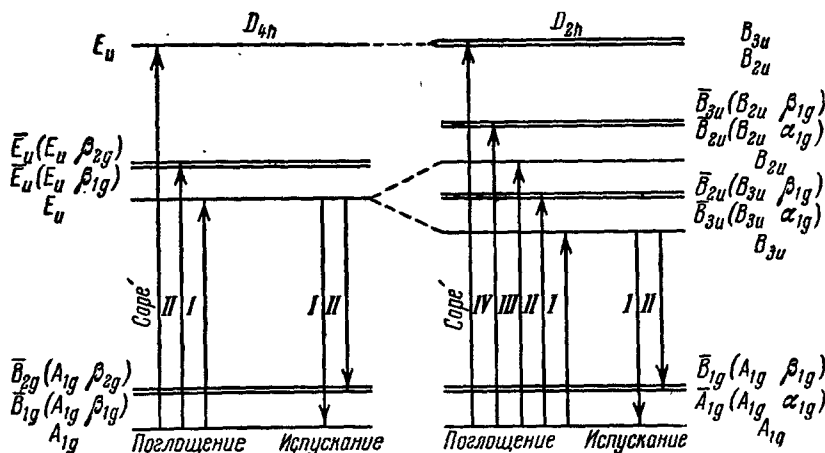


Рис. 20. Схема энергетических уровней молекулы порфина.

и люминесценции порфиринов следующим образом. Полосы I и III в спектре поглощения принадлежат отдельным электронным переходам. Полосы II и IV в спектре поглощения и полоса II в спектре испускания соответствуют электронно-колебательным переходам, причем полносимметричные колебания и неполносимметричные проявляются в спектре в равной мере. В соответствии со всем изложенным выше схема уровней молекулы порфиринов имеет вид, изображенный на рис. 20. Полоса Coré соответствует отдельному электронному переходу.

Необходимо сказать несколько слов о типах спектров порфиринов по Штерну <sup>41</sup>. Как уже отмечалось, из 24 возможных типов распределения интенсивностей в четырехполосных спектрах у собственно порфиринов наблюдается только три: «этиотип», «филлотип» и «родотип». Этот, на первый взгляд, удивительный факт легко объясняется тем, что оптические переходы в молекулах порфиринов происходят между уровнями порфириновой сопряженной системы, несколько измененной воздействием боковых заместителей. При рассмотрении вопроса о типах спектров необходимо исходить из спектра порфина, в котором полосы I и III слабы, а полосы II и IV сравнительно интенсивны, причем полоса IV заметно интенсивнее полосы II. Выше мы связали этот тип («филлотип») спектра с квазизапрещенным характером электронных

\*) Интересно, что по Крейгу <sup>138</sup> подобную форму имеют колебания, снимающие запрет в молекуле бензола.

переходов и с особой ролью колебаний как возмущающего фактора, снимающего запрет. При введении боковых заместителей интенсивность II и IV полосы изменяется мало (типы колебаний сохраняются), а полосы I и III изменяют свою интенсивность сильнее, поскольку такие изменения в строении молекулы являются своего рода возмущениями. Отсюда и разнообразие типов спектров. Интересно, что в связи с тем, что все симметрично замещенные порфирины имеют «этиотип» спектра, а сам порфин имеет «филлотип» спектра, в литературе существовало мнение о спектре порфина как о некоей аномалии. На самом деле, конечно, переход от «филлотипа» к «этиотипу» при симметричном замещении является вполне естественным, так как электронные переходы не запрещены по симметрии. Существование типов спектров порфиринов не может быть количественно объяснено в настоящее время, но оно представляется естественным в связи с квази-запрещенным характером длинноволновых переходов. Таким образом, существование типов спектров в конечном итоге связано со слабостью взаимодействия боковых заместителей с кольцевой порфириновой системой. При более резком воздействии, например при гидрировании пиррольных колец или азазамещении, характер спектра меняется значительно сильнее.

Проведенное рассмотрение показывает, что в электронных спектрах поглощения в случае симметрии  $D_{4h}$  проявляются два возбужденных состояния порфиринового кольца, имеющих двукратное вырождение и принадлежащих к типу симметрии  $E_u$ , причем длинноволновой переход квази-запрещен. Можно сказать, что анализ экспериментальных данных показывает качественную применимость в случае порфиринов модели «свободных электронов» на круговой замкнутой петле. Напомним, что в этой модели (симметрия  $D_{\infty h}$ ) верхняя заполненная орбита дважды вырождена и имеет вид  $ae^{\pm 4i\varphi}$ ; для реальной симметрии  $D_{4h}$  она распадается на две орбиты симметрии  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$ , которые не составляют вырожденного дублета. Качественное совпадение картины, ожидаемой для «свободных электронов» на круговой петле, с наблюдаемой на опыте может быть интерпретировано как совпадение энергий орбит  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$  в порфириновой кольцевой системе (случайное вырождение). Это положение высказывалось ранее Гоутерманом<sup>108</sup>; оно оказывается полезным для интерпретации электронных спектров металлопорфиринов<sup>68</sup>. В настоящее время лучшей моделью возбужденных состояний молекулы порфина является модель Симпсона — Плэтта — Гоутермана, учитывающая конфигурационное взаимодействие между двумя возбужденными состояниями симметрии  $E_u$ , возникающими в результате переходов с орбит  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$  на орбиту  $e_g$ . Эта модель позволяет правильно описать ряд спектральных свойств порфиринов, в частности влияние боковых заместителей на абсорбционный спектр<sup>81</sup>.

Однако следует еще раз подчеркнуть, что современные методы квантовой химии не позволяют надежно определять свойства электронных состояний таких сложных систем, как порфирины, расчетным путем. Результаты расчетов зачастую неоднозначны и сильно зависят от величины произвольно выбираемых параметров. Только совместный анализ экспериментальных данных и теоретических расчетов может приводить к получению более или менее надежных результатов. Неправильный анализ эксперимента при удовлетворительной теоретической модели приводит к неверным выводам. Приведем два примера. В недавней работе Ракова<sup>139</sup> на основании модели 18 «свободных электронов» на внутреннем кольце из 16 связей утверждается, что двухполосный спектр металлопорфиринов соответствует снятию вырождения нижнего возбужденного состояния вследствие низкой симметрии, а четырехполосный спектр соответствует различным NH-изомерам. Как следует из изложенного выше, эти положения не соответствуют действительности. В цитированной выше (§ 6)

работе Бэра, Ланга, Шнабеля и Куна<sup>120</sup> делается вывод о том, что две полосы флуоресценции порфиринов и металлопорфиринов принадлежат различным формам молекул; авторы<sup>120</sup> также не отрицают возможности того, что четырехполосный спектр поглощения принадлежит различным NH-изомерам. Основанием для первого положения служит отсутствие третьей полосы флуоресценции (по принципу Франка—Кондона, для  $D(q) = D_0 = \text{const}$ , если I полоса наиболее интенсивна, интенсивности полос относятся как  $1 : a : \frac{a^2}{2!} : \frac{a^3}{3!} \dots$ <sup>140</sup>; для порфиринов  $\frac{J_{II}}{J_{I \pm}} = 0,7$ , т. е. должна наблюдаться последовательность  $1 : 0,7 : 0,25 : 0,06 \dots$ <sup>120</sup>), а также различие поляризационных свойств I и II полосы флуоресценции (без металла). Для объяснения независимости спектра флуоресценции от  $\lambda_{\text{возб}}$  авторам<sup>120</sup> приходится предположить, что после возбуждения происходит быстрое установление равновесия между двумя гипотетическими формами. Выше было показано, что в спектрах порфиринов проявляются как полносимметричные колебания, так и неполносимметричные колебания, причем оба типа колебаний играют особую роль возмущающего фактора. Это позволяет объяснить не только «плоский осциллятор» в колебательных полосах, но и сильное отклонение распределения интенсивностей полос от франк-кондоновского. Гипотезы немецких авторов<sup>120</sup> представляются поэтому совершенно необоснованными.

В заключение этого параграфа рассмотрим вопрос о влиянии гидрирования пиррольных колец на спектры. Усиление длинноволновой полосы поглощения и ее смещение в длинноволновую сторону в ряду порфин—дигидропорфин—тетрагидропорфин были первоначально интерпретированы Рабиновичем<sup>141</sup> как возникновение нового возбужденного уровня при гидрировании каждого пиррольного кольца. Впоследствии Плэтт<sup>111, 142</sup> показал, однако, что этот эффект может быть интерпретирован как возмущение исходных уровней порфинной системы. Позже Сили<sup>123</sup> провел молекулярно-орбитальные расчеты для порфинных систем на различных уровнях гидрирования и показал, что по распределению электронной плотности молекулярные орбиты гидрированных порфиринов сходны с орбитами порфина. Гоутерман<sup>106</sup> воспользовался результатами Сили, введя в них такую поправку, что для порфина орбиты  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$  имели равную энергию, а рассчитанная частота длинноволнового перехода совпадала с экспериментальной; в результате для гидрированных порфиринов получалось качественное согласие с опытом. Эти работы, а также анализ поляризационных спектров (см. § 6) позволяют полагать, что гидрирование пиррольных колец не сопровождается возникновением новых возбужденных уровней. Однако надежная интерпретация спектров гидропорфиринов в настоящее время отсутствует. Между тем исследования в этой области весьма актуальны, поскольку выяснение свойств возбужденных состояний молекул этих соединений, в первую очередь хлоринов, может дать ценные сведения о природе первичного акта фотосинтеза.

#### § 8. СПЕКТРОСКОПИЯ АССОЦИИРОВАННЫХ ФОРМ МОЛЕКУЛ ПОРФИРИНОВ

В подавляющем большинстве случаев в живой природе приходится иметь дело не с изолированными молекулами порфиринов, а со сложными образованиями в виде комплексов молекул пигментов с белками, липоидами и другими веществами. Предполагается, что в ряде случаев молекулы порфиринов, в первую очередь хлорофилл в живом листе, находятся в агрегированном состоянии. В связи с этим представляет значительный интерес изучение спектрально-люминесцентными методами ассоциации

молекул, родственных хлорофиллу и гему в модельных условиях. Выяснение природы сил, связывающих молекулы в комплексы, изучение фотохимических особенностей молекул, входящих в состав этих комплексов, особенности строения агрегатов и, наконец, размеры такого рода образований — вот круг вопросов, которые требуют своего решения и которым посвящен ряд исследований.

Большим биологическим значением, однако, не исчерпывается интерес к изучению ассоциации молекул порфиринов. Особенности ассоциации

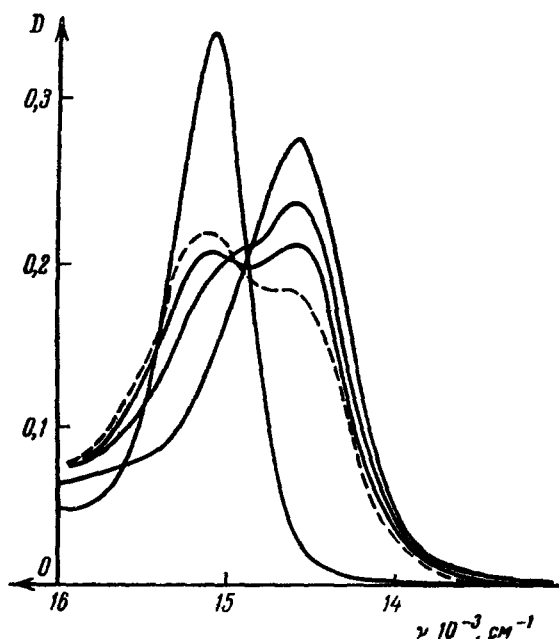


Рис. 21. Спектроскопическое проявление ассоциации молекул феофитина.

молекулы не приводит к столь существенным изменениям спектров поглощения. Другие полосы поглощения, как правило, не претерпевают заметных изменений.

Большинство исследователей в настоящее время склонно считать, что силы притяжения молекул при ассоциации носят ван-дер-ваальсовский характер<sup>143</sup> и связаны с взаимодействием  $\pi$ -электронов молекул. Кроме того, изучение ассоциации молекул с закономерно изменяющейся длиной связей сопряженных систем показывает, что увеличение числа  $\pi$ -электронов сопровождается повышением склонности молекул к комплексообразованию.

Большинство порфиринов нерастворимы в растворителях, способствующих ассоциации молекул. Поэтому применяется следующий прием. Исследуемые соединения растворяются в полярных растворителях (спирты, ацетон и др.) до получения значительной концентрации, затем в раствор добавляется некоторое вполне определенное количество воды или какого-нибудь другого растворителя, не растворяющего порфирины, но хорошо смешивающегося с основным растворителем. В этих условиях удается получить спектры поглощения, соответствующие растворам разной степени ассоциации<sup>144</sup>. Для примера на рис. 21 приведены результаты такого рода опытов для феофитина. По мере увеличения процентного со-

даций столь сложных сопряженных гетероциклических систем могут принести интересные сведения о комплексообразовании и вскрыть новые стороны явления.

Как правило, ассоциация молекул наблюдается в растворах больших концентраций. Важнейшим признаком ассоциации молекул в растворах служат изменения спектров поглощения и в некоторых случаях люминесценции. Эти изменения, как правило, заключаются в том, что с коротковолновой стороны длинноволновой полосы поглощения возникает дополнительный максимум поглощения, интенсивность которого сильно зависит от концентрации и температуры. Этот дополнительный максимум обычно принадлежит димерам. Дальнейшее повышение степени ассоциации

держания воды в растворе максимум длинноволновой полосы поглощения заметно понижается и несколько смещается в сторону больших длин волн. Одновременно с длинноволновой стороны основной полосы поглощения появляется новая полоса. Существенно, что в данном случае наблюдается изобестическая точка, свидетельствующая о присутствии в растворе только двух сортов образований. Можно предположить, что образовались димеры. Существенно, что спектры люминесценции при этом практически не изменяются, падает лишь общая интенсивность люминесценции.

Изучение ассоциации молекул хлорофилла в аналогичных условиях дает несколько иную картину спектрально-люминесцентного проявления ассоциации молекул, несмотря на очень близкое строение молекул<sup>145, 146</sup>. Максимум полосы поглощения, соответствующей ассоциированным молекулам, практически не смещается относительно спектра поглощения мономеров (рис. 22). В то же время происходит заметное понижение длинноволновой полосы поглощения и значительное ее расширение. Возможно в данном случае расширение полосы поглощения связано с рассеянием света на образующихся мелких коллоидных частицах. По крайней мере взаимодействие  $\pi$ -электронных облаков молекул в данном случае значительно меньше, чем в случае феофитина, а это указывает на то, что механизм ассоциации в случае хлорофилла существенно иной.

Ассоциация молекул, по-видимому, ответственна за явление активации флуоресценции хлорофилла<sup>108, 109</sup>. Если приготовить с большими предосторожностями растворы хлорофилла в тщательно очищенных сухих неполярных растворителях, то спектр поглощения оказывается отличным от обычного спектра. Такие растворы не обладают флуоресцентной способностью. Добавление небольших количеств полярных веществ (вода, спирты, амины и др.) приводит к разгоранию люминесценции. Аналогично ведет себя Mg-фталочианин. Другие порфирины и металлопорфирины не обнаруживают явления, так же как и феофитин. Как уже указывалось (см. § 5), Евстигнеевым<sup>110</sup> было предложено объяснение, согласно которому свободная мономерная молекула хлорофилла обладает флуоресцентной способностью; а в чистых неполярных растворителях образуются нелюминесцирующие ассоциаты. Активация люминесценции объясняется дезагрегирующим действием полярных молекул.

Весьма интересные сведения для понимания процесса ассоциации молекул порфиринового типа получили Джекобс с соавторами<sup>147-149</sup>, изучая свойства хлорофиллов, феофорбидов и др. в форме кристаллов, коллоидов и монослоев. Этилхлорофиллид в определенных условиях кристалли-

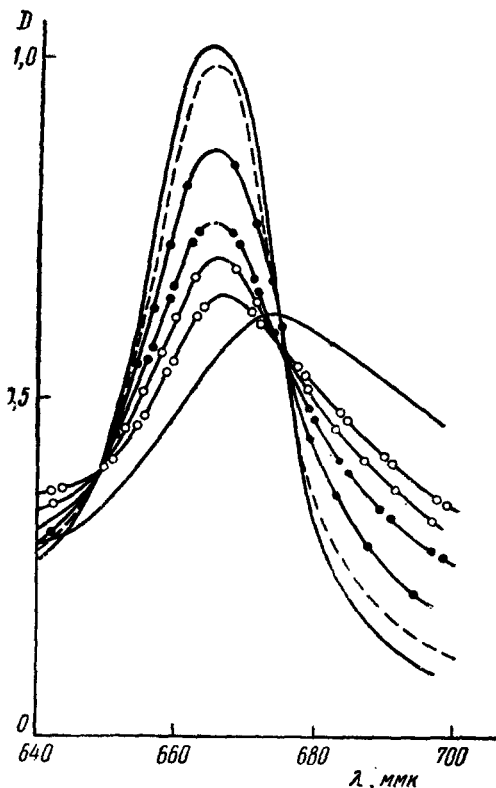


Рис. 22. Спектроскопическое проявление ассоциации молекул хлорофилла<sup>145</sup>.

зуются, давая монокристаллики разных размеров. Спектр поглощения этих монокристалликов смещен относительно спектров растворов примерно на 60 мкм. Полученные данные очень похожи на результаты, описанные выше для феофитина. Хотя условия кристаллизации феофитина иные, чем в случае этилхлорофиллида, явления, происходящие с этими двумя родственными веществами, по-видимому, имеют много общего.

Значительно большую склонность к ассоциации имеют собственно порфирины<sup>150</sup>. Наиболее характерными в данном случае являются изменения в спектрах люминесценции (рис. 23). По мере добавления в раствор глицерина первая полоса люминесценции протопорфирина с максимумом

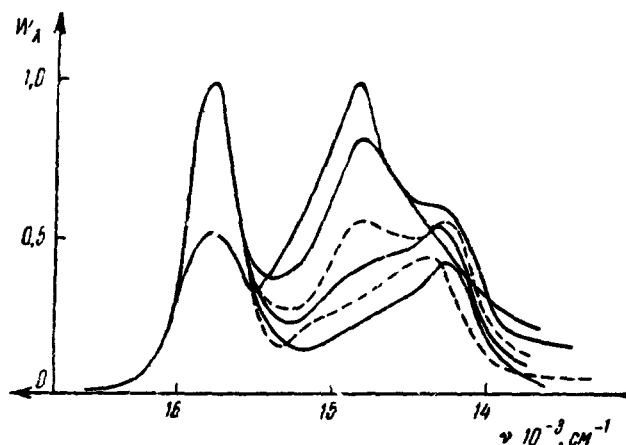


Рис. 23. Изменение спектров люминесценции в процессе ассоциации молекул протопорфирина<sup>144</sup>.

при 635 мкм постепенно уменьшается по интенсивности. Такие же изменения происходят и со второй полосой испускания (703 мкм). Одновременно возникает и развивается новая полоса с максимумом при 676 мкм. Изменение спектра люминесценции при одновременном изменении спектра поглощения свидетельствует о том, что образующиеся ассоциаты обладают люминесцентной способностью. Поскольку не наблюдается корреляции в изменениях спектров поглощения и люминесценции, естественно предположить, что ассоциаты различного состава обладают различной флуоресцентной способностью.

Важными фактами, позволяющими установить, что имеет место ассоциация молекул, а не иные физико-химические превращения в растворе, являются зависимость спектров поглощения и люминесценции от температуры, изменения квантового выхода флуоресценции по мере увеличения относительной доли полимеров в растворе, а также изменения длительности возбужденного состояния, сопровождающие образование ассоциатов. Результаты изучения зависимости спектров поглощения феофитина от температуры приведены на рис. 24. Повышение температуры раствора от 20 до 75° С приводит к почти полному исчезновению полосы поглощения ассоциатов. Определенная по температурной зависимости спектров энергия диссоциации для феофитина в смеси этанол—вода равна 2,5 ккал/моль<sup>144</sup>.

Результаты измерения квантового выхода люминесценции (рис. 25) показывают, что эта характеристика свечения молекул существенным образом зависит от добавления второй компоненты растворителя в раствор. Выход люминесценции феофитина уменьшается в два раза при добавлении



в раствор 30—40 % воды и падает почти до нуля при 60—70 % воды. Аналогичные изменения квантового выхода наблюдаются и для других соединений. Вместе с тем изменения квантового выхода для растворов в смесях, второй компонентой которых является не вода, а другой растворитель, менее значительны. Система, одной из компонент которой служит вода, оказывается более благоприятной для ассоциации молекул, чем система с глицерином.

Существенно отметить, что квантовый выход бинарных растворов соединений порфиринового типа заметно понижается при понижении температуры раствора. Этот, на первый взгляд, парадоксальный результат связан, очевидно, с образованием полимеров и является существенным признаком ассоциации молекул.

Зависимость квантового выхода собственно порфиринов в бинарных растворителях от состава растворителя имеет ряд особенностей<sup>150</sup>. В связи с тем, что ассоциаты в данном случае обладают люминесцентной способностью, квантовый выход на первых стадиях ассоциации изменяется мало, несмотря на то,

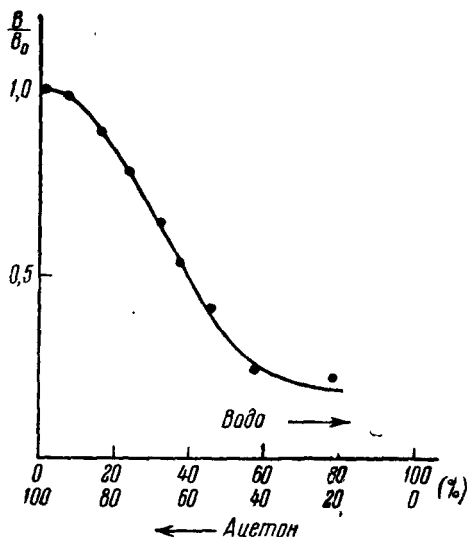


Рис. 25. Зависимость квантового выхода люминесценции феофитина от состава растворителя<sup>144</sup>.

тество подтверждает высказанное предположение, что ассоциаты высших порядков не обладают флуоресцентной способностью.

Идея привлечения понятия ассоциации молекулы для объяснения тушения люминесценции при увеличении концентрации принадлежит

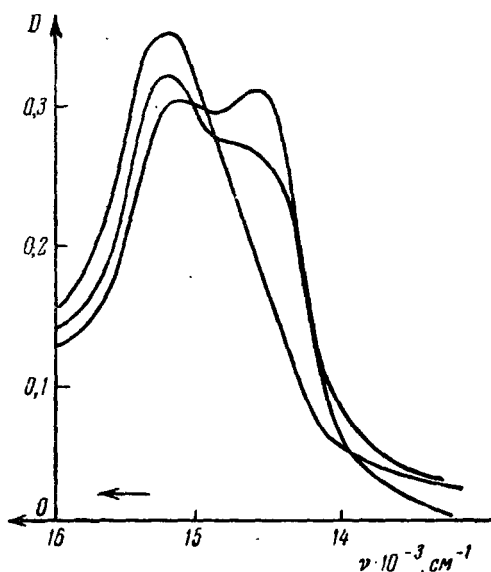


Рис. 24. Зависимость спектров поглощения феофитина от температуры.

что в данном случае склонность молекул к ассоциации значительно выше и при прочих равных условиях в растворах порфиринов имеется большая доля ассоциированных молекул чем у других соединений этого класса. Так, при соотношении компонент растворителя 3 : 2 относительный квантовый выход еще практически равен 1, в то время как в случае хлорофилла в тех же условиях и при том же соотношении компонент выход уменьшается более чем на 25%. По всей вероятности, это различие свидетельствует о том, что флуоресцирующие ассоциаты протопорфирина (возможно, димеры) имеют значительный квантовый выход, приближающийся к квантовому выходу мономеров. Дальнейшее увеличение содержания глицерина в растворе приводит к резкому падению выхода люминесценции. Последнее обстоя-

Штенгеру<sup>151</sup>. Как правило, в растворах при больших концентрациях возможны три основных процесса, приводящих к уменьшению квантового выхода люминесценции<sup>152</sup>: а) тушение вследствие индукционной миграции энергии с мономера на мономер, б) тушение вследствие миграции с мономера на ассоциаты, в) тушение как результат неактивного поглощения нелюминесцирующими ассоциатами.

В данном случае концентрация растворенных молекул в растворах была столь мала, что первый тип тушения не мог иметь место\*). Сложнее обстоит дело с разделением второго и третьего типов тушения, поскольку условия весьма благоприятны для обоих типов тушения. Для решения этого вопроса необходимы дополнительные факты.

Согласно представлениям о миграции энергии возбуждения с молекулы на молекулу, включая миграцию с мономера на полимер, длительность возбужденного состояния должна изменяться пропорционально изменению квантового выхода<sup>154</sup>. При наличии ассоциации молекул такая пропорциональность практически никогда не наблюдается. Как правило, длительность возбужденного состояния при ассоциации уменьшается значительно медленнее, чем квантовый выход. Для устранения этой трудности Левшиным<sup>155</sup> была введена в рассмотрение вероятность неактивного поглощения энергии возбуждения полимерами. Таким образом, степень отклонения изменений квантового выхода и длительности от пропорциональности является мерой участия этих двух явлений в процессе тушения.

Для выяснения роли различных видов тушения были произведены флуорометрические измерения длительности возбужденного состояния при разных соотношениях компонент растворителя. Результаты измерений приведены в табл. II.

Т а б л и ц а II

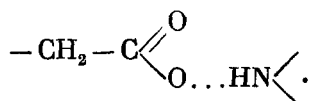
Соединение	Растворитель	Соотношение компонент	$\tau \cdot 10^{-9}$ , сек	$\tau/\tau_0$	$B/B_0$
Феофитин «а»	Этанол	1:0	5,25	1,0	1,0
	Глицерин	1:1	4,0	0,75	0,33
Хлорофилл «а»	Этанол	1:0	4,85	1,0	1,0
	Глицерин	1:1	3,75	0,77	0,45

Как видно из приведенных данных, длительность возбужденного состояния уменьшается значительно медленнее, чем квантовый выход. Это обстоятельство свидетельствует о значительной роли неактивного поглощения полимеров в общем тушении люминесценции. Полученных данных, к сожалению, недостаточно для точного количественного определения роли этих видов тушения.

Основные литературные данные по изучению ассоциации молекул порфиринов<sup>156, 157</sup> относятся к изучению агрегации молекул в слабо щелочных водных средах путем увеличения концентрации. Поскольку агрегация наблюдалась только в щелочных растворах, когда еще не происходит диссоциации связей NH, но карбоксильные группы уже ионизованы (изучались неэтерифицированные порфирины), Блюменфельд<sup>128</sup> считает, что ассоциация молекул обусловлена взаимодействием ионизированной группы  $\text{COO}^-$  и NH пиррольных колец, и предлагает следующую схему

\*) Опыт показывает<sup>153</sup>, что в соединениях типа хлорофилла, концентрационное тушение начинается с концентраций порядка  $2 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>.

образования водородной связи:



Так как атомы кислорода карбоксильных групп несут отрицательные заряды, водородная связь должна быть довольно прочной.

Описанные выше экспериментальные факты получены для нейтральных растворов, где никакой ионизации не происходит. Кроме того, изучались соединения, не имеющие карбоксильных групп. Спектроскопическое проявление ассоциации в обоих случаях одинаково. В связи с этим механизм образования ассоциатов молекул порфиринов, предлагаемый Блюменфельдом, представляется по крайней мере необоснованным.

Основной особенностью спектроскопического проявления ассоциации молекул порфиринового типа является тот факт, что полоса поглощения, соответствующая ассоциированной форме молекул, лежит не с коротковолновой стороны поглощения мономеров, а с длинноволновой. Рассмотрение проблемы методами квантовой химии, по-видимому, может принести существенные сведения об ассоциации молекул различных классов. В частности, метод «свободного электрона» позволяет, в принципе, объяснить и возникновение димерной полосы поглощения с длинноволновой стороны спектра мономеров <sup>158</sup>.

На основании имеющихся данных не представляется возможным предлагать конкретный механизм ассоциации молекул порфиринов. Однако из имеющихся данных следует, что в данном случае имеет место большое разнообразие процессов ассоциации, о чем свидетельствует различие в спектрально-люминесцентных свойствах ассоциатов для различных соединений этого класса. Если учесть имеющиеся данные по изучению условий кристаллизации хлорофилла «а», феофитина «а» и некоторых других соединений этого класса, то можно высказать весьма обоснованное предположение о строении полимеров в данных условиях. Действительно, опытами Джекобса, Хольта, Веттера и Рабиновича <sup>147-149</sup>, а также Белавцевой, Воробьевой и Красновского <sup>159</sup> установлено, что в определенных условиях хлорофилл и феофитин можно получить в кристаллическом виде. При этом для кристаллизации хлорофилла необходимо присутствие молекул воды, которые участвуют в образовании кристаллов, а феофитин хорошо кристаллизуется и без следов воды. Форма кристаллов для этих соединений получается различной. Учитывая эти данные, полученные рентгенографическими, электронографическими и электронномикроскопическими методами, можно представить образование ассоциатов следующим образом. В случае феофитина молекулы в процессе ассоциации соприкасаются плоскостями порфириновой части молекулы. При этом происходит взаимодействие  $\pi$ -электронных облаков молекул, приводящее к смещению спектров поглощения ассоциировавшихся молекул относительно молекул-мономеров. Это смещение по порядку величины такое же, как и в случае ассоциации типичных красителей (около 30 мк), что лишний раз подтверждает, что имеет место взаимодействие сопряженных систем молекул-партнеров. Вероятно, при этом происходит димеризация молекул, поскольку наличие фитольного остатка, расположенного перпендикулярно порфириновой части молекулы, должно затруднять присоединение других молекул. Дальнейшее увеличение размеров комплекса может происходить за счет иных механизмов, не связанных со столь сильным взаимодействием  $\pi$ -электронных облаков молекул. В связи с этим дальнейшая полимеризация, как было показано выше, не приводит к существенным изменениям спектров поглощения. В случае хлорофилла связывание молекул

в комплексы происходит при непосредственном участии молекул воды. Молекулы воды, очевидно, оказываются связанными с центральными атомами Mg и не позволяют молекулам приблизиться на расстояния, необходимые для сильного взаимодействия  $\pi$ -электронных облаков молекул. В связи с этим спектры поглощения ассоциатов меньше отличаются от спектров поглощения мономеров, чем в случае феофитина.

Молекулы хлорофиллида не имеют фитольного остатка, поэтому при кристаллизации имеется возможность сильного взаимодействия  $\pi$ -электронных облаков, что и приводит к большому изменению спектров поглощения.

Эта качественная картина ассоциации молекул весьма гипотетична и нуждается в дальнейшей всесторонней разработке.

### § 9. ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПОРФИРИНОВ

Явление парамагнитного резонанса, открытое в 1944 г. Завойским<sup>160</sup>, дало в руки физиков и химиков новый мощный инструмент познания свойств вещества. Естественно, что метод парамагнитного резонанса был применен к исследованию порфиринов, поскольку интерес к этому классу соединений неуклонно возрастает. В настоящее время по этому вопросу опубликовано свыше 20 работ.

Сущность явления парамагнитного резонанса заключается в экспериментальном наблюдении переходов с поглощением непосредственно между зеемановскими подуровнями основного состояния парамагнитной частицы. Очевидно, что переход с поглощением будет происходить в том случае, если квант падающего излучения равен разности энергий расщепленных уровней, которая пропорциональна величине приложенного магнитного поля. Экспериментально удобнее в микроволновой области спектра, где обычно наблюдается парамагнитный резонанс, исследовать зависимость мощности поглощения от напряженности магнитного поля при постоянной частоте излучения, а не от частоты, как это делается в оптической спектроскопии.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) наблюдается в системах с uncompensated электронным спином. Примером таких систем являются парамагнитные ионы, внедренные в кристаллическую решетку или в молекулу комплексных соединений, и свободные радикалы. Условие резонанса имеет вид  $h\nu = g\beta H$ , где  $g$  — спектроскопический фактор расщепления,  $\beta$  — магнетон Бора.

Если в системе имеется всего один неспаренный электрон, то в соответствии с условием резонанса в спектре ЭПР возникает один резонансный максимум. Это связано с тем, что основное состояние в магнитном поле расщепляется всего на два подуровня  $m_s = \pm 1/2$ , переход между которыми разрешен правилом отбора  $\Delta m_s = \pm 1$ . В случае большого значения спина системы возникает несколько подуровней, причем разрешены переходы только с  $\Delta m_s = \pm 1$ . Вследствие наличия взаимодействия между электронами расстояния между соответствующими уровнями несколько различаются и в спектре ЭПР может наблюдаться так называемая «тонкая структура». Сверхтонкая структура возникает в результате взаимодействия электронного спина со спином ядра. Для исследования электронной структуры химических соединений особый интерес представляет дополнительная сверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием электронного спина со спинами соседних ядер. Существование этой дополнительной структуры является наиболее прямым экспериментальным доказательством обобществления электронов при ковалентной связи и делокализации  $\pi$ -электронов в сопряженной цепи.

Величина  $g$ -фактора в условии резонанса определяется внутренними полями, действующими на парамагнитный ион; при достаточно низкой симметрии  $g$ -фактор анизотропен (он является тензором). Исследование величины  $g$ -фактора и его анизотропии, определение постоянных тонкой и сверхтонкой структуры позволяют получать точные сведения об электронной структуре иона.

Исследования ЭПР парамагнитных металлофталочиаанинов и некоторых производных гемоглобина и хлорофилла были начаты Инграмом и Беннеттом<sup>161-172</sup>, исследовавшими кристаллические образцы. Впоследствии появились работы по ЭПР металлопорфиринов с использованием вязких и невязких растворов. Поскольку для исследований ЭПР очень удобным является ион меди, лучше всего изучены именно медные комплексы порфиринов и родственных соединений. В соответствии с этим мы рассмотрим свойства медных комплексов более подробно и затем вкратце рассмотрим свойства комплексов с другими металлами.

Ион  $\text{Cu}^{++}$  имеет электронную структуру  $3d^9$ ; суммарный спин электронной оболочки равен  $1/2$  (один неспаренный электрон). Сокращенной формой записи результатов эксперимента может служить следующий спин-гамильтониан (для тетрагональной симметрии)<sup>173</sup>:

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y),$$

где  $g_{\parallel}$  — значение  $g$ -фактора для направления, параллельного главной оси симметрии (т. е. перпендикулярного плоскости молекулы),  $g_{\perp}$  — то же для перпендикулярного направления,  $A$  и  $B$  — постоянные сверхтонкой структуры для указанных направлений (опущены члены, учитывающие квадрупольное взаимодействие, непосредственное взаимодействие спина ядра с внешним магнитным полем и дополнительную сверхтонкую структуру).

Уже первые измерения ЭПР кристаллов  $\text{Cu}$ -фталочиаанина<sup>161</sup> показали, что значения  $g$ -фактора резко отличаются от характерных для ионных кристаллов солей меди и, следовательно, имеет место ковалентная связь. «Магнитное разведение» кристаллов  $\text{Zn}$ -фталочиаанином позволило разрешить сверхтонкую структуру, обусловленную наличием у ядра  $\text{Cu}$  спин-момента  $I = 3/2$ <sup>162-163</sup>. Были получены следующие значения постоянных спин-гамильтониана:  $g_{\parallel} = 2,165$ ,  $g_{\perp} = 2,045$ ,  $A = 0,022 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 0,003 \text{ см}^{-1}$ .

Дополнительная сверхтонкая структура, обусловленная атомами азота порфиринового кольца в кристаллах, разведенных  $\text{Zn}$ -фталочиаанином, не была обнаружена. Однако позже она была обнаружена в растворах (низкой концентрации)  $\text{Cu}$ -этиопорфирина<sup>174</sup>, а затем и  $\text{Cu}$ -фталочиаанина<sup>175, 176</sup>. Этот факт убедительно свидетельствует об обобществлении электронов в связи  $\text{Cu} - \text{N}$ , т. е. о ее ковалентном характере. По постоянным  $A$  и  $B$  можно определить вероятность нахождения неспаренного электрона вблизи атома меди (определяемую как  $\alpha^2$ , где  $\alpha$  — коэффициент  $d$ -орбиты в молекулярной орбите, на которой находится неспаренный электрон). Величина  $\alpha^2$  может быть определена также по расщеплению в дополнительной сверхтонкой структуре азота, поскольку это расщепление тем больше, чем больше вероятность нахождения электрона у атомов азота, непосредственно связанная с  $\alpha^2$  условием нормировки. Оба метода расчета дают практически одинаковый результат:  $\alpha^2$  составляет около 0,75 для различных порфириновых комплексов меди.

На основании анализа результатов исследования ЭПР в работе Инграма, Гибсона и Шонланда<sup>172</sup> предложена следующая схема одноэлектронных уровней (орбит)  $\text{Cu}$ -фталочиаанина (рис. 26). Как известно, в поле лиганда орбитальное вырождение  $d$ -электронов снимается и  $d$ -орбиты,

принадлежащие к различным типам симметрии (рис. 27), для данной группы симметрии имеют разную энергию \*). Это иллюстрирует левая часть рисунка. Справа показаны 8  $\sigma$ -электронов аниона. Образование

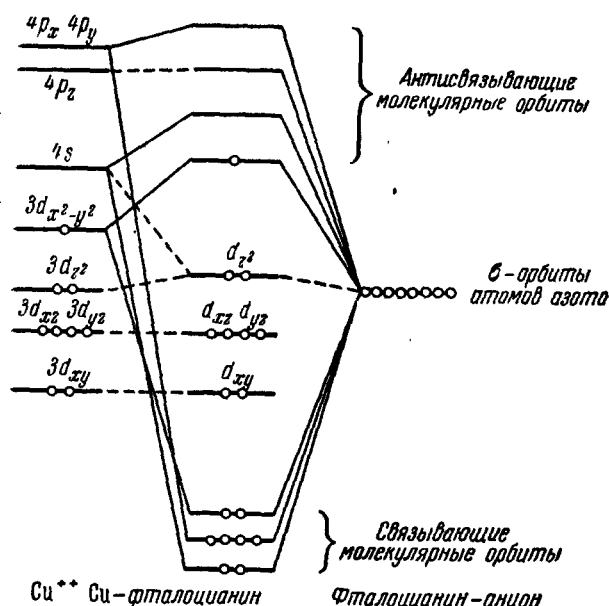


Рис. 26. Схема одноэлектронных уровней Cu-фталочанина <sup>172</sup> (—о— —  $d_{x²-y²}$ ).

химических связей с кольцом может быть описано с помощью представления о молекулярных орбитах; оно иллюстрируется центральной частью рисунка. При образовании химических связей возникают молекулярные орбиты за счет валентных орбит атома меди ( $3d_{x²-y²}$ ,  $4s$ ,  $4p$ ) и линейных комбинаций  $\sigma$ -орбит лиганда, обладающих подходящей симметрией. При этом возникают связывающие и антисвязывающие, или разрыхляющие, молекулярные орбиты. Если связь не является чисто ковалентной, то в образовании связывающих орбит преимущественную роль играют атомные орбиты лиганда, а в антисвязывающих, наоборот, орбиты металла. На рисунке показано образование трех связывающих орбит (одна из которых дважды вырождена), которые заполняют 8  $\sigma$ -электронов. Другие

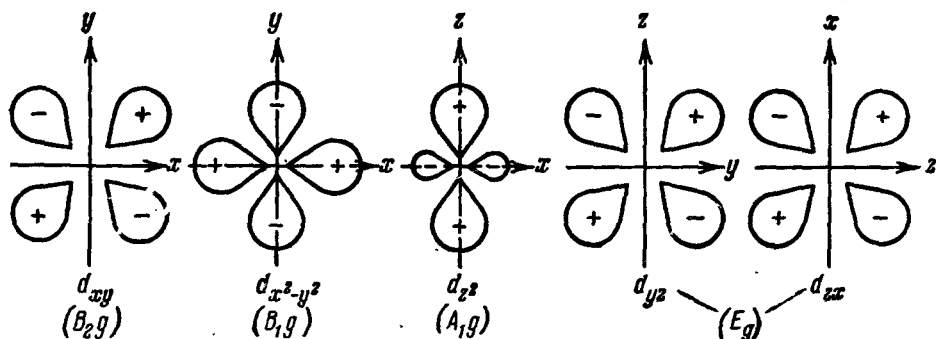


Рис. 27. Типы симметрии волновых функций  $d$ -электронов в ионе тетрагональной симметрии <sup>177</sup>.

$3d$ -орбиты меди, кроме  $d_{x²-y²}$ , слабо перекрываются с  $\sigma$ -орбитами лиганда и претерпевают лишь незначительные изменения при образовании химиче-

\*) Поле лиганда может быть представлено как поле отрицательных зарядов, расположенных в местах расположения атомов, образующих связи с металлом. Поэтому наибольшую энергию имеют те  $d$ -орбиты, которые имеют максимальное перекрытие с гибридными  $\sigma$ -орбитами лиганда, и наоборот (см., например, <sup>177</sup>).

ских связей (если не образуются  $\pi$ -связи). Из 9  $d$ -электронов атома меди 8 заполняют мало измененные  $d$ -орбиты и один электрон занимает анти-связывающую молекулярную орбиту  $d_{x^2-y^2}$  ( $B_{1g}$ ). Порядок расположения  $d$ -орбит в схеме уровней комплекса может быть определен на основании следующих соображений. Орбита  $d_{x^2-y^2}$  ( $B_{1g}$ ) имеет наибольшую энергию — это не только следует из общих представлений, но и хорошо согласуется с экспериментальными значениями  $g$ -фактора; делокализация электрона на этой орбите также доказывается данными ЭПР, как об этом говорилось выше. Порядок остальных орбит не может быть установлен столь надежно. Можно полагать, что энергия орбиты  $d_{z^2}$  выше, чем энергия орбит  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ , поскольку у кобальтового комплекса фталоцианина данные ЭПР указывают на то, что неспаренный электрон находится на орбите  $d_{z^2}$  (ион  $\text{Co}^{++}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^7$ ; в комплексе его 7 электронов заполняют нижние локализованные орбиты, причем неспаренный электрон оказывается на той из них, которая имеет большую энергию). Наконец, порядок расположения остальных уровней был определен по величинам  $g$ -фактора медного комплекса, причем считалось, что  $g_{||} = 2 + 8\lambda\alpha^2/E_1$ ,  $g_{\perp} = 2 + 2\lambda\alpha^2/E_2$ , где  $\lambda$  — константа спин-орбитального взаимодействия свободного иона,  $E_1$  и  $E_2$  — разности энергий между орбитами  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{xy}$  и между  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Для  $\alpha^2 = 0,79$  были получены значения:  $E_1 = 31\,700\text{ см}^{-1}$  и  $E_2 = 29\,000\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, наименьшую энергию имеет орбита  $d_{xy}$ . На основании изложенных соображений и была построена схема уровней рис. 26<sup>172</sup>.

Значения  $g$ -фактора, измеренные для Си-этиопорфирина<sup>174</sup>, практически не отличаются от приведенных выше для Си-фталоцианина. Несколько отличаются от последних значения  $g$ -фактора Си-фталоцианина в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $g_{||} = 2,18$ <sup>175, 176</sup>), что и неудивительно, так как при растворении в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  несомненно происходит изменение электронного облака молекулы, о чем свидетельствуют резкие спектральные изменения в спектре  $\pi$ -электронной системы (по нашим измерениям длинноволновая полоса поглощения испытывает при этом смещение на 110 мкм в сторону больших длин волн).

Если бы величины  $E_1$  и  $E_2$  были известны из независимых данных\*), можно было бы, зная величину  $\alpha^2$ , воспользоваться более точными формулами для  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$  и получить более детальные сведения о строении электронной оболочки атома меди в порфириновом кольце. Однако недопустимо брать значения  $E_1$  и  $E_2$  из оптического спектра, как это делают Робертс и Коски<sup>174-175</sup>, так как полосы в спектрах металлопорфиринов соответствуют переходам между уровнями  $\pi$ -электронов порфиринового кольца, а не между уровнями  $\pi$ -электронов металла (см. выше, § 7). Дополнительным подтверждением сказанного может служить следующее соображение: если бы величины  $g$ -фактора определялись расстояниями между уровнями, проявляющимися в оптических спектрах, то имело бы место значительное отличие  $g$ -фактора Си-фталоцианина от  $g$  у Си-порфиринов, что не наблюдается. Также недопустимо, на наш взгляд, постулировать значения  $E_1$  и  $E_2$  по аналогии с другими медными комплексами, как сделано Кивельсоном и Нейманом<sup>178</sup>. Принятые цитируемыми авторами значения  $E_1$  и  $E_2$  приводят их к представлению о сильном взаимодействии электронов на орбите  $d_{xy}$  с  $p$ -электронами атомов азота, образующими одновременно  $\sigma$ -связи, составляющие скелет молекулы. Такая  $d$ — $\pi$ -связь в плоскости молекулы на самом деле не доказана, так как значения  $E_1$  и  $E_2$

\*) Оптические переходы между соответствующими уровнями запрещены правилом Лапорта, однако в некоторых комплексах они все же проявляются в виде очень слабых полос; в комплексах с порфириновым кольцом эти полосы замаскированы интенсивным поглощением  $\pi$ -электронов.

взяты произвольно. Схема, предложенная Инграмом и др., представляется нам более соответствующей современным знаниям о взаимодействии металлов с органическими лигандами. Повышение энергии вырожденной орбиты  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  может быть легко объяснено образованием слабых  $d$ — $\pi$ -связей (обычного типа, т. е. вне плоскости молекулы). Аналогично тому, как при образовании  $\sigma$ -связей энергия неспаренного электрона повышается, происходит и повышение энергии орбиты  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}(E_g)$  при образовании  $\pi$ -связи с электронами на  $\pi$ -орбите типа  $E_g$ .

Интересный результат был получен для Си-тетрахлортетрафенилпорфина <sup>164</sup>. В этом соединении атомы хлора замещают четыре атома водорода в параположениях бензольных колец. Исследование ЭПР кристаллов тетрафенилпорфина показало, что наблюдается сверхтонкая структура меди, но дополнительная сверхтонкая структура азота размыта (так же, как у кристаллов Си-фталоцианина). При переходе к тетрахлорпроизводному картина резко изменяется: возникает дополнительная сверхтонкая структура, типичная для хлора. Поскольку значения  $g$ -фактора при этом не изменяются, т. е., по-видимому, не происходит взаимодействия атома меди с атомами хлора соседних молекул, авторы делают вывод о том, что неспаренный электрон меди делокализован по всей органической молекуле. Параллельное исследование инфракрасных спектров показало, что частота валентного колебания  $C—Cl$  зависит от природы металла, что может быть объяснено только взаимодействием дальнего порядка (через  $\pi$ -электронную систему <sup>179</sup>). Однако недавно Кивельсон и Нейман <sup>178</sup> высказали сомнение в правильности указанных выводов, полагая, что дополнительная сверхтонкая структура в спектре ЭПР тетрахлорпроизводного обусловлена атомами азота, и провели специальные исследования, которые показали, что замещение атомов водорода бензольных колец фталоцианина группами  $Cl$ ,  $NO_2$ ,  $SO_3H$  не приводит к изменению спектра ЭПР (в растворе), т. е. вероятность нахождения неспаренного электрона на периферии кольца очень мала. Можно возразить, однако, что картина ЭПР, наблюдаемая для Си-тетрахлортетрафенилпорфина резко отличается от наблюдаемой для других Си-порфиринов в условиях разрешения дополнительной сверхтонкой структуры азота. Вопрос о возможности делокализации неспаренного электрона по всему макроциклу остается открытым.

Электронная конфигурация иона  $Ag^{++}$  ( $4d^9$ ) аналогична конфигурации  $Cu^{++}$ , и схема образования молекулярных орбит должна быть той же. В спектре ЭПР  $Ag$ -дейтеропорфирина <sup>180</sup> наблюдается сверхтонкая структура, обусловленная спином ядра  $Ag\ I = 1/2$ , и дополнительная сверхтонкая структура азота,  $g_{||} = 2,104$ ,  $g_{\perp} = 2,029$ . Характерно, что расщепление в дополнительной сверхтонкой структуре в 1,5 раза больше, чем в случае медных комплексов порфиринов. Это указывает на большую степень ковалентности связи: величина  $\alpha^2$  оказывается равной 0,58 для  $Ag$ , против 0,75 для  $Cu$ .

Удобен для исследования ЭПР ион ванадила  $VO^{++}$ , имеющий один неспаренный  $d$ -электрон (электронная конфигурация иона  $V^{++++} — 3d^1$ ). Спин ядра  $V$  равен  $7/2$ , в соответствии с чем в спектрах ЭПР ванадилпорфиринов наблюдается 8 компонент сверхтонкой структуры,  $g_{||} = 1,948$ ,  $g_{\perp} = 1,987$ ; однако дополнительная сверхтонкая структура азота отсутствует <sup>181, 182</sup>. В работе <sup>182</sup> предложено следующее объяснение отсутствия этой сверхтонкой структуры: неспаренный электрон находится на орбите  $d_{xy}$ , имеющей 0 электронной плоскости на атомах азота (рис. 27)\*).

\*) Рассмотрение схемы образования молекулярных орбит в данном случае показывает, что эта орбита должна иметь наименьшую энергию.



Особый интерес представляют магнитные свойства комплексов порфиринов с железом, в связи с большой биологической значимостью гемоглобина и его производных. Измерения магнитной восприимчивости гема (Fe-протопорфирина) указывают на наличие четырех неспаренных электронов, как у свободного иона  $\text{Fe}^{2+}$ , а у гемина (FeCl-протопорфирина) и ферригемоглобинов — на наличие 5 неспаренных электронов, как у свободного иона  $\text{Fe}^{3+}$ . На этом основании был сделан вывод о «чисто ионной» связи в указанных соединениях<sup>183</sup>. Однако результаты исследования ЭПР позволяют отвергнуть этот вывод. В то время как в типично ионных солях трехвалентного железа наблюдаются 5 компонент тонкой структуры и  $g$  близко к 2, в феррипорфириновых комплексах  $g$ -фактор имеет значения  $g_{\parallel}$  около 2,  $g_{\perp}$  около 6\*), а тонкая структура отсутствует (сверхтонкая структура также отсутствует, поскольку  $I = 0$ )<sup>163, 165, 172, 184</sup>. Эти факты убедительно свидетельствуют о том, что состояние атома железа существенно отличается от состояния иона  $\text{Fe}^{3+}$  в ионных соединениях. Следовательно, связь в порфириновых комплексах железа не является ионной. Вероятно, для атома железа энергетически выгодно образование ковалентных связей за счет орбит  $4d$  без перестройки электронов  $3d$ , которые сохраняют свои спины параллельными, что и обуславливает парамагнетизм Fe-порфиринов<sup>185, 128</sup>. Говоря об исследованиях ЭПР производных гемоглобина, можно упомянуть также о том, что на основании этих исследований удалось определить ориентацию плоскостей гема в кристаллах гемоглобинов и углы, составляемые плоскостями гема с полипептидными цепочками; на основании этих данных удалось рассчитать дихроизм кристаллов<sup>167, 168, 171</sup>.

В заключение этого раздела, посвященного парамагнитному резонансу порфиринов, рассмотрим данные о спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР), полученные в самое последнее время. Как известно, эффективное магнитное поле, действующее на данное ядро в молекуле, несколько отличается от внешнего поля. Эта экранировка электронными облачками различна для ядер одинаковых атомов, по-разному участвующих в образовании химических связей. Поэтому возникает «химическая тонкая структура» ядерного магнитного резонанса. Принято говорить в таких случаях о «химических сдвигах»\*\*). Исследование химических сдвигов, особенно в протонном резонансе, позволяет получать ценные сведения о строении органических молекул.

Спектры ПМР порфиринов были впервые изучены Беккером и Брэдли<sup>187</sup>, исследовавшими 6 порфиринов в дейтерохлороформе. Спектры ПМР характерны и легко поддаются расшифровке. Существенно, что для протонов групп СН метинных мостиков резонанс наблюдается при меньших значениях напряженности магнитного поля по сравнению с обычными значениями для протонов СН в сопряженных цепях, а для центральных протонов, наоборот, резонанс наблюдается при больших значениях поля, чем обычно для протонов NH. Факт, аналогичный первому (положительный в шкале  $\delta$  сдвиг для протонов групп СН), был ранее наблюден в бензоле и приписан влиянию кольцевого тока, индуцируемого в системах

\*) Интересно, что FeCl-фталоцианин имеет иное значение  $g_{\perp}$  — 3,8<sup>163</sup> а гемин может иметь различные значения  $g_{\parallel}$  в зависимости от модификации кристалла<sup>184</sup>.

\*\*) Химический сдвиг  $\delta$  определяется формулой  $\delta = 10^6 \cdot (H_{\text{ст}} - H) / H_{\text{ст}}$ , где  $H_{\text{ст}}$  — поле, при котором проявляется резонансная линия в соединении, избранном в качестве стандарта (обычно тетраметилксилан), а  $H$  — поле, при котором проявляется резонансная линия для исследуемого соединения. Определенный таким образом химический сдвиг измеряется в частях на миллион — p.p.m. (parts per million). Было предложено также измерять химический сдвиг в шкале  $\tau$ , где  $\tau = 10 - \delta$ <sup>186</sup>. Шкала  $\tau$  удобна тем, что все обычно наблюдаемые сдвиги имеют одинаковый знак (+), причем большему экранированию протона соответствует большее значение  $\tau$ .

подвижных  $\pi$ -электронов внешним магнитным полем<sup>188</sup>. Данные ПМР указывают на существование аналогичного кольцевого тока в порфириновом кольце; для протонов внутри кольца этот ток должен давать сдвиг, противоположный по знаку, что и наблюдается на опыте. Попытка расчета дала грубо качественное согласие с опытом (18  $\pi$ -электронов считались движущимися по кольцу радиусом 3,3 Å).

В ряде работ английских авторов<sup>189-191</sup> был исследован ПМР порфиринов, в том числе и порфина, в форме дикатионов (в трифторуксусной и дейтеротрифторуксусной кислотах). Общие черты спектров—те же, что и в нейтральной среде. Делается тот же основной вывод, что и в<sup>187</sup>, о наличии кольцевых токов. Интересно, что на протоны в  $\beta$ -положениях пиррольных колец кольцевой ток действует меньше, чем на протоны метинных мостиков. Существенным результатом является установление аддитивности действия боковых заместителей на химический сдвиг для протонов метинных мостиков, а также для центральных протонов, причем сдвиг практически определяется только двумя ближайшими заместителями. Последнее обстоятельство приводит к тому, что резонансные линии СН (метинных мостиков) и NH расщепляются на мультиплеты для асимметрично замещенных порфиринов. В работе Абрахама<sup>191</sup> произведен расчет действия кольцевого тока на химические сдвиги в молекулах порфиринов. При расчете предполагалось (вслед за Полингом<sup>192</sup>), что э. д. с. в замкнутой петле пропорциональна площади, охватываемой петлей, а сопротивление пропорционально числу связей. Учитывалось разветвление токов в порфириновом кольце. Результаты расчета в 1,5 раза превышают экспериментально наблюдаемые химические сдвиги (если умножить их на  $2/3$ , то совпадение с опытом очень хорошее). Учитывая грубость исходных предположений, автор считает результат удовлетворительным. Важно, что теория естественно объясняет различие в химических сдвигах протонов групп СН пиррольных колец и метинных мостиков. Интересно произведенное сравнение спектров ПМР копропорфина в нейтральной среде по<sup>187</sup> и в кислой среде по<sup>190</sup>. При переходе к кислой среде наблюдается положительный сдвиг для всех внешних протонов и отрицательный для центральных протонов. Это естественно, поскольку, как говорилось выше, при переходе к дикатиону возрастает симметрия системы, усиливается делокализация  $\pi$ -электронов и, следовательно, усиливается ток. По оценке Абрахама, ток усиливается на 20% (судя по положительному сдвигу). По отрицательному сдвигу для N-протонов судить об изменении тока нельзя, так как при переходе к кислой среде изменяется заряд на атомах азота, что также сказывается на величине химического сдвига.

Исследуя спектры ПМР порфиринов в нейтральных средах, Беккер, Брэдли и Уотсон не обнаружили различий в химических сдвигах для протонов метильных групп, связанных с неэквивалентными пиррольными кольцами<sup>193</sup>. На этом основании было предположено, что имеет место быстрое взаимное превращение NH-таутомеров, приводящее к усреднению свойств пиррольных колец, причем время жизни таутомера много меньше  $1/200$  сек. Вопрос о возможности перемещений протонов в центре порфиринового кольца подробно обсуждался выше. Таутомер симметрии  $C_{2v}$ , вероятно, не существует, но перемещение протонов от одной пары противоположных атомов к другой в принципе возможно, причем время жизни одной конфигурации с жестко фиксированными переходами превышает время жизни возбужденного состояния (см. § 6). Если бы удалось, на основании данных ПМР, установить точную верхнюю границу времени жизни одной конфигурации, это позволило бы качественно оценить эту величину, а может быть и измерить ее. Однако выводы Беккера и др. нуждаются в серь-

езной проверке как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении. С точки зрения эксперимента неэквивалентность пиррольных колец следует исследовать по непосредственно присоединенным протонам, а не по протонам метильных групп. С точки зрения теории, необходимо учитывать разветвление тока в молекуле порфирина, что не сделано в работе <sup>103</sup>.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Жолио-Кюри, Изв. АН СССР, сер. физ. 14, 64 (1952).
2. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. биол. 3, 327 (1947).
3. Е. Рабинович, Фотосинтез, т. 2, М., ИЛ, 1953.
4. G. R. Seely, M. Calvin, J. Chem. Phys. 23, 1068 (1955).
5. H. Kuhn, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 17, 404 (1959).
6. W. K. McEwen, J. Am. Chem. Soc. 68, 711 (1946).
7. H. Fischer, H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. 2, Hälfte 1, Leipzig, 1937.
8. G. D. Dorough, J. R. Miller, J. Am. Chem. Soc. 74, 6106 (1952).
9. A. S. Holt, E. E. Jacobs, Plant. Physiology 30, 553 (1955).
10. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Опт. и спектр. 8, 482 (1960).
11. R. Stair, W. W. Coblenz, J. Res. Natl. Bur. Stand. 11, 703 (1933).
12. J. W. Weigl, R. Livingston, J. Am. Chem. Soc. 75, 2173 (1953).
13. J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 1195 (1936).
14. S. F. Mason, J. Chem. Soc., 976 (1958).
15. И. Ф. Гуринович, Г. П. Гуринович, Опт. и спектр. (в печати).
16. Г. П. Гуринович, Кандидатская диссертация (Минск, 1960).
17. R. Lemberg, J. W. Legge, Hematin Compounds and Bile Pigments, N. Y.—Lnd., 1949.
18. C. S. Vestling, J. R. Downing, J. Am. Chem. Soc. 61, 3511 (1939).
19. J. E. Falk, J. B. Willis, Austral. J. Sci. Res. 4, 579 (1951).
20. A. Kreutzberger, P. Kalter, J. Phys. Chem. 65, 625 (1961).
21. N. Fuson, M. Josien, Compt. rend. 232, 833 (1951).
22. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, М., ИЛ, 1957.
23. D. W. Thomas, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 81, 5111 (1959).
24. J. Donohue, J. Phys. Chem. 56, 502 (1952).
25. А. Н. Сидоров, И. П. Котляр, Опт. и спектр. 11, 175 (1961).
26. D. W. Thomas, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 78, 1338 (1956).
27. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, М.—Л., 1955.
28. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Опт. и спектр. 11, 325 (1961).
29. И. А. Акимов, Г. А. Корсуновский, Опт. и спектр. 8, 427 (1960).
30. В. Б. Евстигнеев, А. А. Красновский, ДАН СССР 58, 1399 (1947).
31. J. B. Conant, S. E. Kammerling, J. Am. Chem. Soc. 53, 3522 (1931).
32. H. Hellström, Zs. phys. Chem. B12, 353 (1931).
33. H. Hellström, Zs. phys. Chem. B14, 9 (1931).
34. H. Hellström, Ark. Kemi, Mineral., Geol. B11, № 11 (1933).
35. H. Hellström, Ark. Kemi, Mineral., Geol. B12, № 13 (1936).
36. F. Haurowitz, Ber. Deutsch. chem. Ges. 68, 1795 (1935).
37. F. Haurowitz, Ber. Deutsch. chem. Ges. 71, 1404 (1938).
38. A. Stern, H. Wenderlein, Zs. phys. Chem. A170, 337 (1934).
39. A. Stern, H. Wenderlein, Zs. phys. Chem. A174, 81 (1934).
40. A. Stern, H. Wenderlein, Zs. phys. Chem. A175, 405 (1936).
41. A. Stern, H. Wenderlein, Zs. phys. Chem. A176, 81 (1936).
42. A. Stern, H. Wenderlein, H. Molvig, Zs. phys. Chem. A177, 40 (1936).
43. A. Stern, H. Molvig, Zs. phys. Chem. A177, 365 (1936).
44. A. Stern, M. Dezélic, Zs. phys. Chem. A179, 275 (1937).
45. M. Calvin, G. D. Dorough, J. Am. Chem. Soc. 70, 699 (1948).
46. G. D. Dorough, J. R. Miller, F. M. Huennekens, J. Am. Chem. Soc. 73, 4315 (1951).
47. G. D. Dorough, F. M. Huennekens, J. Am. Chem. Soc. 74, 3974 (1952).
48. R. Lemberg, J. E. Falk, Biochem. J. 49, 674 (1951).
49. U. Eisner, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 3747 (1955).
50. C. Rimington, S. F. Mason, O. Kennard, Spectrochim. Acta. 12, 65 (1958).
51. S. Aronoff, Chem. Rev. 47, 175 (1950).
52. A. Stern, F. Pruckner, Zs. phys. Chem. A178, 420 (1937).
53. C. Dhere, Handb. biol. Arbeitsmeth., Abt. 2, Teil 3, Berlin, 1933.
54. A. Stern, H. Molvig, Zs. phys. Chem. A176, 209 (1936).

55. A. Stern, M. Dezelic, *Zs. phys. Chem.* **A176**, 347 (1936).
56. J. W. Weigl, *J. Mol. Spectr.* **1**, 133 (1957).
57. G. D. Dorough, K. T. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3939 (1950).
58. К. Н. Соловьев, Кандидатская диссертация (Минск, 1961).
59. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М.—Л., 1951.
60. Д. И. Блохинцев, *ЖЭТФ* **9**, 459 (1939).
61. Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Минск, 1956.
62. J. R. Miller, G. D. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3977 (1952).
63. K. W. Hausser, R. Kuhn, G. Seitz, *Zs. phys. Chem.* **B29**, 391 (1935).
64. J. B. Allison, R. S. Becker, *J. Chem. Phys.* **32**, 1410 (1960).
65. Ф. Ф. Литвин, Р. И. Персонов, *ДАН СССР* **136**, 798 (1961).
66. А. Н. Теренин, *Фотохимия красителей*, М.—Л., 1947.
67. А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович, К. Н. Соловьев, *ДАН СССР* **128**, 510 (1959).
68. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, *Опт. и спектр.* **10**, 750 (1961).
69. Г. П. Гуринович, Т. И. Стрелкова, *Биофизика* (в печати).
70. S. Aronoff, C. A. Weast, *J. Org. Chem.* **6**, 550 (1941).
71. A. Treibs, *Ann. Chem.* **476**, 13 (1929).
72. S. Aronoff, M. Calvin, *J. Org. Chem.* **8**, 205 (1943).
73. W. Broser, *Naturwiss.* **38**, 209 (1951).
74. U. Eisner, *J. Chem. Soc.* 854 (1957).
75. J. G. Erdman, A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1885 (1946).
76. A. Stern, M. Dezelic, *Zs. phys. Chem.* **A180**, 131 (1937).
77. W. S. Caughey, A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1509 (1955).
78. J. E. Falk, R. S. Nyholm, *Current Trends in Heterocyclic Chemistry*, Lnd., 1958, стр. 133.
79. R. J. P. Williams, *Chem. Rev.* **56**, 299 (1956).
80. D. W. Thomas, A. E. Martell, *Arch. Biochem. Biophys.* **76**, 286 (1958).
81. M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **30**, 1139 (1959).
82. Г. П. Гуринович, И. Н. Ермоленко, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, *Опт. и спектр.* **3**, 237 (1957).
83. А. Н. Теренин, *Фотохимия хлорофилла и фотосинтез*, М., 1951.
84. R. S. Becker, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3669 (1955).
85. R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature* **164**, 658 (1948).
86. G. Porter, *Proc. Roy. Soc. A200*, 284 (1950).
87. R. Livingston, V. A. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2176 (1953).
88. E. W. Abrahamson, H. Linschitz, *J. Chem. Phys.* **23**, 2198 (1955).
89. R. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2179 (1955).
90. R. Livingston, G. Porter, M. Windsor, *Nature* **173**, 485 (1954).
91. L. Pekkariinen, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2407 (1960).
92. А. А. Красновский, *Успехи химии* **29**, 73 (1960).
93. В. Б. Евстигнеев, *ЖФХ* **32**, 969 (1958).
94. А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Е. Б. Любомудров, О. Д. Дмитриевский, П. Э. Сушинский, *Опт. и спектр.* **1**, 456 (1956).
95. А. В. Карякин, А. Н. Теренин, в сб. «Проблемы фотосинтеза», М., 1959.
96. А. Н. Теренин, Е. Б. Любомудров, А. В. Шаблия, *Изв. АН СССР, сер. хим.* **7**, 1206 (1961).
97. J. A. Prins, *Nature* **134**, 457 (1934).
98. L. S. Forster, R. Livingston, *J. Chem. Phys.* **20**, 1315 (1952).
99. P. Latimer, T. T. Wainister, E. Rabinowitch, *Science* **124**, 585 (1956).
100. G. Weber, F. W. Teale, *Trans. Farad. Soc.* **53**, 646 (1957).
101. Н. П. Иванов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **24**, 612 (1960).
102. О. Д. Дмитриевский, В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, *ДАН СССР* **144**, 751 (1957).
103. S. S. Brody, E. Rabinowitch, *Science* **125**, 555 (1957).
104. Г. П. Гуринович, И. Н. Ермоленко, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, в сб. «Проблемы фотосинтеза», М., 1959.
105. М. А. Елшаевич, *Атомная и молекулярная спектроскопия*, М., 1962.
106. M. Gouterman, *J. Mol. Spectr.* **6**, 138 (1961).
107. М. Г. Гуревич, К. Н. Соловьев, *ДАН БССР* **5**, 291 (1961).
108. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский, *ДАН СССР* **66**, 1133 (1949).
109. R. Livingston, W. F. Watson, J. McArdle, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1542 (1949).
110. В. Б. Евстигнеев, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **22**, 74 (1959).

111. J. R. Platt, *Radiation Biology*, V. 3, N. Y., 1956, стр. 71.
112. R. S. Becker, M. Kasha, *Luminescence of Biological Systems*, Washington, 1955, стр. 25.
113. J. Fernandez, R. S. Becker, *J. Chem. Phys.* **31**, 467 (1959).
114. П. П. Феофилов, Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, М., 1959.
115. П. П. Феофилов, *ДАН СССР* **57**, 343 (1947).
116. H. O'Daniel, A. Damascake, *Zs. Kristallogr.* **104**, 114 (1942).
117. J. M. Robertson, I. Woodward, *J. Chem. Soc.* 219 (1937).
118. J. M. Robertson, I. Woodward, *J. Chem. Soc.* 36 (1940).
119. M. B. Crute, *Acta Crystallogr.* **12**, 24 (1959).
120. F. Bär, H. Lang, E. Schnabel, H. Kuhn, *Zs. Elektrochem.* **65**, 346 (1961).
121. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **22**, 1407 (1958).
122. А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович, К. Н. Сотовьев, *ДАН СССР* **133**, 564 (1960).
123. G. R. Seely, *J. Chem. Phys.* **27**, 125 (1957).
124. F. Perrin, *Ann. de phys.* **12**, 169 (1929).
125. П. П. Феофилов, Кандидатская диссертация (Йошкар-Ола, 1943).
126. R. Stupp, H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **35**, 2469 (1952).
127. J. C. Goedheer, *Nature* **176**, 928 (1955).
128. Л. А. Блюменфельд, Гемоглобин и обратимое присоединение кислорода, М., 1957.
129. W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **17**, 1218 (1949).
130. H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **18**, 1174 (1950).
131. T. Nakajima, H. Kon, *J. Chem. Phys.* **20**, 750 (1952).
132. S. L. Matlow, *J. Chem. Phys.* **23**, 673 (1955).
133. H. Kuhn, H. Huber, *Helv. Chim. Acta* **42**, 363 (1959).
134. H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **30**, 1362 (1959).
135. К. Н. Соловьев, *Опт. и спектр.* **10**, 737 (1961).
136. H. Sponer, E. Teller, *Revs. Mod. Phys.* **13**, 75 (1941).
137. G. Herzberg, E. Teller, *Zs. phys. Chem.* **B21**, 410 (1933).
138. D. P. Craig, *J. Chem. Soc.* 59 (1950).
139. B. Rackow, *Zs. Naturforsch.* **15a**, 129 (1960).
140. H. Kuhn, *Chimia* **15**, 53 (1961).
141. E. Rabinowitch, *Revs. Mod. Phys.* **16**, 226 (1944).
142. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **19**, 1418 (1951).
143. Л. Д. Деркачева, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **20**, 410 (1956).
144. Г. П. Гуринович, Т. И. Стрелкова, Тр. XIII Всесоюзного совещания по спектроскопии. Л., 1963 (в печати).
145. В. Б. Евстигнеев, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **23**, 74 (1959).
146. Р. В. Ефремова, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **24**, 616 (1960).
147. E. Rabinowitch, E. E. Jacobs, A. S. Holt, A. R. Kromhout, *Physik* **133**, 261 (1952).
148. E. E. Jacobs, A. E. Vatter, A. S. Holt, *J. Chem. Phys.* **21**, 2246 (1953).
149. E. E. Jacobs, A. S. Holt, *J. Chem. Phys.* **22**, 142 (1954).
150. Г. П. Гуринович, Т. И. Стрелкова, *Биофизика* (в печати).
151. E. Stenger, *Ann. d. Phys.* **33**, 577 (1888).
152. В. Л. Левшин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **20**, 397 (1956).
153. W. F. Watson, R. Livingston, *J. Chem. Phys.* **18**, 801 (1951).
154. Ф. Душинский, *ДАН СССР* **14**, 73, 179 (1937).
155. В. Л. Левшин, *Опт. и спектр.* **6**, 55 (1959).
156. D. Keilin, *Proc. Roy. Soc.* **B100**, 129 (1926).
157. H. Holden, R. Hill, *Biochem. J.* **20**, 1326 (1926).
158. S. Nikitine, *J. chim. phys.* **50**, 407 (1953); **47**, 613 (1950).
159. Е. М. Белавцева, Л. М. Воробьева, А. А. Красновский, *Биофизика* **4**, 521 (1959).
160. Е. К. Завойский, *J. Phys. USSR* **9**, 245 (1945).
161. D. J. E. Ingram, J. E. Bennett, *J. Chem. Phys.* **22**, 1136 (1954).
162. J. E. Bennett, D. J. E. Ingram, *Nature* **175**, 130 (1955).
163. D. J. E. Ingram, J. E. Bennett, *Disc. Farad. Soc.* **19**, 140 (1955).
164. D. J. E. Ingram, J. E. Bennett, P. George, J. M. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3545 (1956).
165. J. E. Bennett, D. J. E. Ingram, *Nature* **177**, 275 (1956).
166. J. F. Gibson, D. J. E. Ingram, *Nature* **178**, 871 (1956).
167. D. J. E. Ingram, J. C. Kendrew, *Nature* **178**, 905 (1956).

168. D. J. E. Ingram, J. F. Gibson, M. F. Pongratz, *Nature* **178**, 906 (1956).
  169. J. E. Bennett, J. F. Gibson, D. J. E. Ingram, T. M. Haughton, G. A. Kerkut, K. A. Munday, *Phys. Med. Biol.* **1**, 309 (1957).
  170. P. George, D. J. E. Ingram, J. E. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1870 (1957).
  171. J. E. Bennett, J. F. Gibson, D. J. E. Ingram, *Proc. Roy. Soc.* **A240**, 67 (1957).
  172. J. F. Gibson, D. J. E. Ingram, D. Schonland, *Disc. Farad. Soc.* **26**, 72 (1958).
  173. Д. Инграм, *Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах*, М., ИЛ, 1959.
  174. E. M. Roberts, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3006 (1960).
  175. E. M. Roberts, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1865 (1961).
  176. R. Neiman, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **35**, 156 (1961).
  177. J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Quart. Rev.* **11**, 381 (1957).
  178. D. Kivelson, R. Neiman, *J. Chem. Phys.* **35**, 149 (1961).
  179. J. M. Goldstein, W. M. McNabb, J. F. Hazel, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3543, (1956).
  180. F. K. Kneubühl, W. S. Koski, W. S. Caughey, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1607 (1961).
  181. D. E. O'Reilly, *J. Chem. Phys.* **29**, 1188 (1959).
  182. E. M. Roberts, W. S. Koski, W. S. Caughey, *J. Chem. Phys.* **34**, 591 (1961).
  183. L. Pauling, C. D. Coryell, *Proc. Natl. Acad. Sci. US* **22**, 159 (1936).
  184. G. Schoffa, O. Ristau, F. Jung, *Naturwiss.* **47**, 227 (1960).
  185. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **5**, 527 (1937).
  186. G. V. D. Tiers, *J. Phys. Chem.* **62**, 1151 (1958).
  187. E. D. Becker, R. B. Bradley, *J. Chem. Phys.* **31**, 1413 (1959).
  188. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1111 (1956).
  189. J. Ellis, A. H. Jackson, G. W. Kenner, J. Lee, *Tetrahedron Letts.* **23** (1960).
  190. R. J. Abraham, A. H. Jackson, G. W. Kenner, *J. Chem. Soc.* **3468** (1961).
  191. R. J. Abraham, *Molec. Phys.* **4**, 145 (1961).
  192. L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **4**, 673 (1936).
  193. E. D. Becker, R. B. Bradley, C. J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3743 (1961).
-