

АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

К. Н. СОЛОВЬЕВ  
Л. Л. ГЛАДКОВ  
А. С. СТАРУХИН  
С. Ф. ШКИРМАН

# СПЕКТРОСКОПИЯ ПОРФИРИНОВ: КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

МИНСК  
"НАУКА И ТЕХНИКА"  
1985

Соловьев К. Н., Гладков Л. Л., Старухин А. С., Шкирман С. Ф. **Спектроскопия порфиринов: Колебательные состояния.**—Мн.: Наука и техника, 1985.—415 с.

В монографии рассмотрены применения современных методов молекулярной спектроскопии для изучения колебательных состояний молекул порфиринов — биологически важного класса соединений. Впервые в монографической литературе описаны основы тонкоструктурной спектроскопии (метод Шпольского, спектроскопия селективного лазерного возбуждения, охлаждение молекул в сверхзвуковых струях, матричная изоляция) и техника эксперимента. Изложены общие принципы теоретического анализа электронно-колебательных спектров, а также спектров резонансного комбинационного рассеяния. На основании теоретических расчетов, включающих решение обратных спектральных задач, дана детальная интерпретация спектров простых симметричных молекул порфиринов. На ее основе анализируются спектры более сложных молекул данного класса, в том числе гемопротенинов, хлорофилла и бактериохлорофилла *in vitro* и *in vivo*.

Книга рассчитана на научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, интересующихся молекулярной спектроскопией и ее применением в химии и биологии.

Табл. 24. Ил. 151. Библиогр.— 622 назв.

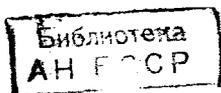
Редактор

М. А. Ельяшевич, акад. АН БССР

Рецензенты:

Р. Г. Жбанков, д-р физ.-мат. наук,  
А. И. Комяк, д-р физ.-мат. наук

ВВ 20874



1704050000—159  
С 54—85  
М316—85

© Издательство  
«Наука и техника», 1985.

# Оглавление

Предисловие	7
Сокращения, используемые в книге	10
<b>ГЛАВА 1</b>	
<b>СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ ПОРФИРИНОВ</b>	
§ 1.1. Строение молекул порфина и его производных	12
1.1.1. Краткий очерк химии порфиринов	12
1.1.2. Молекулярная структура порфиринов — данные физических методов	21
1.1.3. Об электронной структуре молекул порфиринов	27
1.1.4. Особенности строения центра порфиринового кольца	30
§ 1.2. Электронные спектры порфиринов и свойства возбужденных электронных состояний	31
1.2.1. Спектры поглощения и флуоресценции производных порфина и их интерпретация	32
1.2.2. Результаты квантовохимических расчетов возбужденных электронных состояний порфиринового кольца	36
1.2.3. Влияние структурных факторов на спектры поглощения собственно порфиринов и их металлокомплексов	38
1.2.4. Триплетные состояния молекул порфиринов	39
1.2.5. Электронные спектры азапорфиринов	40
1.2.6. Электронные спектры бензопорфиринов	41
1.2.7. Электронные спектры фталоцианина и его аналогов	44
1.2.8. Электронные спектры гидропорфиринов и хлорофилла	46
<hr/>	
<b>ГЛАВА 2</b>	
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ВИБРОННЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ</b>	
§ 2.1. Нормальные колебания молекул и метод их расчета	52
2.1.1. Понятие о нормальных колебаниях	52
2.1.2. Метод расчета колебательных состояний молекул	54
2.1.3. Учет симметрии молекулы	59
2.1.4. Представления формы нормальных колебаний	60
2.1.5. Применение ЭВМ для расчетов колебаний	61
§ 2.2. Колебательная структура электронных спектров	62
2.2.1. Общая характеристика вибронных спектров многоатомных молекул	62
2.2.2. Франк-кондоновский механизм проявления колебаний в электронных спектрах	69
2.2.3. Герцберг-теллеровский механизм. Интерференционный эффект	74
2.2.4. Проявления неадиабатичности в вибронных спектрах	79
2.2.5. Поляризация вибронных переходов	81
§ 2.3. Спектры резонансного комбинационного рассеяния	83
<hr/>	

## ГЛАВА 3

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОРАЗРЕШЕННЫХ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 3.1. Метод квазилинейчатых спектров Шпольского . . . . .	91
3.1.1. Свойства квазилинейчатых спектров . . . . .	92
3.1.2. Основные причины возникновения квазилинейчатых спектров . . . . .	95
3.1.3. О характере внедрения примесных молекул в кристаллические матрицы <i>n</i> -алканов . . . . .	100
3.1.4. Методика получения квазилинейчатых спектров . . . . .	105
§ 3.2. Матричная изоляция молекул в инертных газах . . . . .	112
3.2.1. Методика приготовления образцов . . . . .	112
3.2.2. Влияние матрицы на колебательные спектры . . . . .	113
3.2.3. Спектры порфиринов, изолированных в матрицах . . . . .	114
§ 3.3. Низкотемпературная селективная лазерная спектроскопия . . . . .	117
3.3.1. Спектры флуоресценции . . . . .	118
3.3.2. Спектры поглощения . . . . .	126
3.3.3. Спектры фосфоресценции . . . . .	129
3.3.4. Использование лазерной селекции при исследовании молекул в матрицах Шпольского . . . . .	131
3.3.5. Экспериментальная техника для получения тонкоструктурных спектров молекул в изотропных средах при СЛВ . . . . .	134
§ 3.4. Тонкоструктурная спектроскопия органических молекул, охлажденных в сверхзвуковых струях . . . . .	138
§ 3.5. Методические особенности исследования спектров резонансного КР и ИК-спектров . . . . .	146
3.5.1. Некоторые методические вопросы регистрации спектров резонансного КР . . . . .	146
3.5.2. Аппаратура для регистрации спектров КР порфиринов . . . . .	151
3.5.3. Методика приготовления образцов для исследования КР- и ИК-спектров порфиринов . . . . .	155
§ 3.6. Новые направления в спектроскопии КР порфиринов . . . . .	157
3.6.1. Спектроскопия резонансного КР органических молекул в триплетном состоянии . . . . .	158
3.6.2. Когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) . . . . .	160
3.6.3. Спектроскопия КР молекул, адсорбированных на поверхностях металлов . . . . .	162
§ 3.7. Методы определения симметрии нормальных колебаний . . . . .	165
3.7.1. Определение поляризации вибронных переходов молекул, внедренных в матрицы Шпольского . . . . .	165
3.7.2. Определение поляризации вибронных переходов молекул в изотропных средах при гелиевых температурах . . . . .	173
3.7.3. Определение симметрии колебаний, активных в спектрах резонансного КР . . . . .	184
3.7.4. Метод разделения плоских и неплоских нормальных колебаний, активных в ИК-спектрах плоских молекул . . . . .	189

## ГЛАВА 4

### ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ ПОРФИРИНОВ

§ 4.1. Временные изменения поляризации флуоресценции при фотовозбуждении . . . . .	191
§ 4.2. Фотоиндуцированные превращения примесных центров в матрицах предельных углеводов . . . . .	199
4.2.1. Порфирины . . . . .	199
4.2.2. Гидропорфирины . . . . .	208
§ 4.3. Фотохимическое выжигание провалов в контурах спектральных полос . . . . .	216

---

## ГЛАВА 5

### ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОРФИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

§ 5.1. Комплексы порфина . . . . .	222
5.1.1. Экспериментальные исследования . . . . .	222
5.1.2. Расчеты нормальных колебаний . . . . .	227
5.1.3. Анализ нормальных координат Си-порфина и его дейтеропроизводных . . . . .	232
5.1.4. Выполнимость правила сумм . . . . .	238
§ 5.2. Порфин . . . . .	239
5.2.1. Экспериментальные исследования . . . . .	239
5.2.2. Анализ нормальных координат . . . . .	247
5.2.3. Силовые постоянные порфина . . . . .	252
§ 5.3. О влиянии центрального атома металла на колебательные спектры порфиринов . . . . .	255
§ 5.4. Влияние дейтерирования на частоты и форму нормальных колебаний молекул порфиринов . . . . .	259

---

## ГЛАВА 6

### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОРФИРИНОВ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В 1—8, $\alpha$ — $\delta$ -ПОЛОЖЕНИЯХ

§ 6.1. Тетраметилзамещенные производные порфина . . . . .	263
6.1.1. Си-1,3,5,7-тетраметилпорфин . . . . .	263
6.1.2. Свободное основание 1,3,5,7-тетраметилпорфина . . . . .	267
6.1.3. Изомеры Zn-тетраметилпорфина . . . . .	267
§ 6.2. Октаалкилпорфирины . . . . .	271
6.2.1. Экспериментальные исследования металлокомплексов октаметил- и октаэтилпорфина . . . . .	271
6.2.2. Расчеты нормальных колебаний металлокомплексов октаметил- и октаэтилпорфина . . . . .	274
6.2.3. Свободные основания октаметил- и октаэтилпорфина . . . . .	288
6.2.4. Этипорфирины . . . . .	295

§ 6.3. Порфирины группы протопорфина . . . . .	299
6.3.1. Спектры РКР и вибронные спектры . . . . .	299
6.3.2. ИК-спектры . . . . .	305
§ 6.4. Мезо-замещенные порфирины . . . . .	311
6.4.1. Тетрафенилпорфин и его производные . . . . .	311
6.4.2. Алкилпорфирины . . . . .	316

---

## ГЛАВА 7

### ВИБРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГИДРИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ

§ 7.1. Хлорин и его металлокомплексы . . . . .	319
7.1.1. Хлорин . . . . .	320
7.1.2. Сп- и Zп-хлорины . . . . .	328
§ 7.2. Изомеры тетрагидропорфина . . . . .	331
§ 7.3. ●ктаэтилхлорин и его металлокомплексы . . . . .	343

---

## ГЛАВА 8

### СПЕКТРЫ РЕЗОНАНСНОГО КР И ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

§ 8.1. Гемопротейны . . . . .	350
8.1.1. Общая характеристика спектров резонансного КР . . . . .	351
8.1.2. Колебания, обусловленные присоединением дополнительных лигандов . . . . .	359
8.1.3. Фотодиссоциация окси- и карбоксигемоглобинов . . . . .	362
8.1.4. Влияние изменений строения гемопротейнов на спектры РКР . . . . .	363
§ 8.2. Хлорофилл . . . . .	365
8.2.1. Тонкоструктурная спектроскопия хлорофилла и его аналогов . . . . .	365
8.2.2. Спектры РКР хлорофилла <i>in vitro</i> . . . . .	370
8.2.3. Спектры РКР хлорофилла <i>in vivo</i> . . . . .	377
§ 8.3. Бактериохлорофилл . . . . .	379
Литература . . . . .	385