

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 14 (1961)  
**Heft:** 10: Colloque Ampère

**Artikel:** EPR-Messungen bei 8 mm Wellenlänge an Porphyrinderivaten  
**Autor:** Lassmann, G. / Thom, H.G. / Nicolau, Cl.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739617>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 05.05.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# EPR-Messungen bei 8 mm-Wellenlänge an Porphyrinderivaten

VON G. LASSMANN, H. G. THOM, Cl. NICOLAU

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Institut für Medizin und Biologie, Berlin-Buch,  
Arbeitsbereich Physik

---

Die Parameter eines EPR-Spektrums sind in bestimmten Fällen ausser von innermolekularen und kristallinen Wechselwirkungen, auch von der Feldstärke  $H_0$  des magnetischen Resonanzfeldes abhängig. A. van Roggen, L. Van Roggen und W. Gordy [1] zeigten, dass die „Anisotropieaufspaltung“ und die Linienbreite des Spektrums freier Radikale mit der Feldstärke zunehmen.

Bei einer  $g$ -Faktordifferenz  $\Delta g < g$  mit  $g_1$  und  $g_2 = \text{konst.}$  wächst die Aufspaltung mit steigender Feldstärke gemäss

$$\Delta H = \left| \frac{\Delta g}{g} \right| H_0 \quad (1)$$

so dass z. B.  $g_1$  und  $g_2$  bei genügend grossem  $H_0$  nachgewiesen werden können. In einigen Fällen kann eine schwache Anisotropie des  $g$ -Faktors erst bei höheren Feldern auf Grund zunehmender  $\Delta H$ -Werte (s. Gl. 1) nachgewiesen werden.

Die Vergrösserung der Linienbreite polykristalliner Substanzen bei höheren Feldern erklären Gordy u. Mitarb. [1] durch die Zunahme von  $\Delta H \sim \Delta g$  entsprechend Gl. 1. Geringe Abweichungen des  $g$ -Faktors werden wahrscheinlich durch Fehlstellen und durch Schwingungen im Kristallgitter hervorgerufen, so dass eine Verbreiterung der Linie stattfindet.

Es werden Spektren einiger Porphyrin- und Phthalocyaninderivate, die als Modellsubstanzen von wesentlich biologisch-chemischen Interesse sind bei 8 mm-Wellenlänge aufgenommen und mit den bei  $\lambda = 3,2$  cm erhaltenen Spektren verglichen.

*Experimenteller Teil.*

Zur Untersuchung gelangten:

1. Cu-Phthalocyanin (BASF).
2. Cu-Chlorophyllin (Merck).
3. Cu-Chlorophyll (Merck).
4. DPPH (Fluka AG).

Die 8 mm-Messungen wurden mit einem Video-Spektrometer vom Transmissionstyp bei einer Feldstärke  $H_0 = 12.900$  Gauss und bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Messkammer war als zylindrischer  $H_{112}$ -Resonator ausgeführt, auf dessen Bodenplatte die Substanz befestigt war. Die polykristallinen Proben zu 1. und 2. wurden in einer Pressvorrichtung mit einem Druck von ca.  $100 \text{ kg/cm}^2$  zu flachen Tabletten gepresst, während Cu-Chlorophyll und DPPH auf dem Resonatorboden gleichmässig verteilt wurden. Die Modulationsfrequenz des  $H_0$ -Wechselfeldes betrug 50 Hz.  $G$ -Faktoren und Halbwertsbreiten wurden mit Hilfe von DPPH als Eichsubstanz und aus der Modulationsamplitude ermittelt.

Die zum Vergleich angegebenen Spektren bei  $\lambda = 3,2 \text{ cm}$  wurden mit einem Brückenspektrometer bei einer Modulationsfrequenz  $\nu_{H1} = 630 \text{ Hz}$  aufgenommen.

*Ergebnisse und Diskussion.*

Polykristallines Cu-Phthalocyanin ergab bei 8 mm eine stark asymmetrische Linie mit deutlicher Struktur, die von der Anisotropie des  $g$ -Faktors herrührt (Abb. 1).

Nach J. W. Searl, R. C. Smith und S. J. Wyard [2] ist auch bei Kristallen mit axialer Symmetrie in polykristallinen Proben eine Messung der  $g \perp$  und  $g \parallel$  -Werte möglich. Da Cu-Phthalocyanin axiale Symmetrie besitzt, wird bei der räumlichen Mittelbildung in einer polykristallinen Substanz der Hauptanteil der Linie von den Richtungen parallel zur Molekülebene (Abb. 1 a)  $g \perp$  gebildet, während die bei niedrigen Feldern liegende „Schulter“ zu den  $g \parallel$  -Richtungen gehört. Die so ermittelten  $g$ -Werte für Cu-Phthalocyanin betragen  $g \perp = 2,04 \pm 0,01$  und  $g \parallel = 2,13 \pm 0,01$  und stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den bisherigen Ergebnissen, die hauptsächlich an Einkristallen erhalten wurden, überein [3, 4, 5, 6];  $g \perp =$  stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den bisherigen Ergebnissen, die

hauptsächlich an Einkristallen erhalten wurden, überein [3, 4, 5, 6];  $g_{\perp} = 2,045$  ( $H_0$  in der Molekülebene) —  $g_{\parallel} = 2,165$  ( $H_0$  parallel zur Normalen der Molekülebene).

Während bei 12.900 Gauss die  $g$ -Faktor-Anisotropie deutlich aufgelöst werden konnte, war bei 3300 Gauss nur eine unsymmetrische breite Linie von polykristallinen Cu-Phthalocyanin zu beobachten (Abb. 1 b), die auf eine entsprechende axiale Symmetrie hindeutet. Gemäss Formel 1 ist

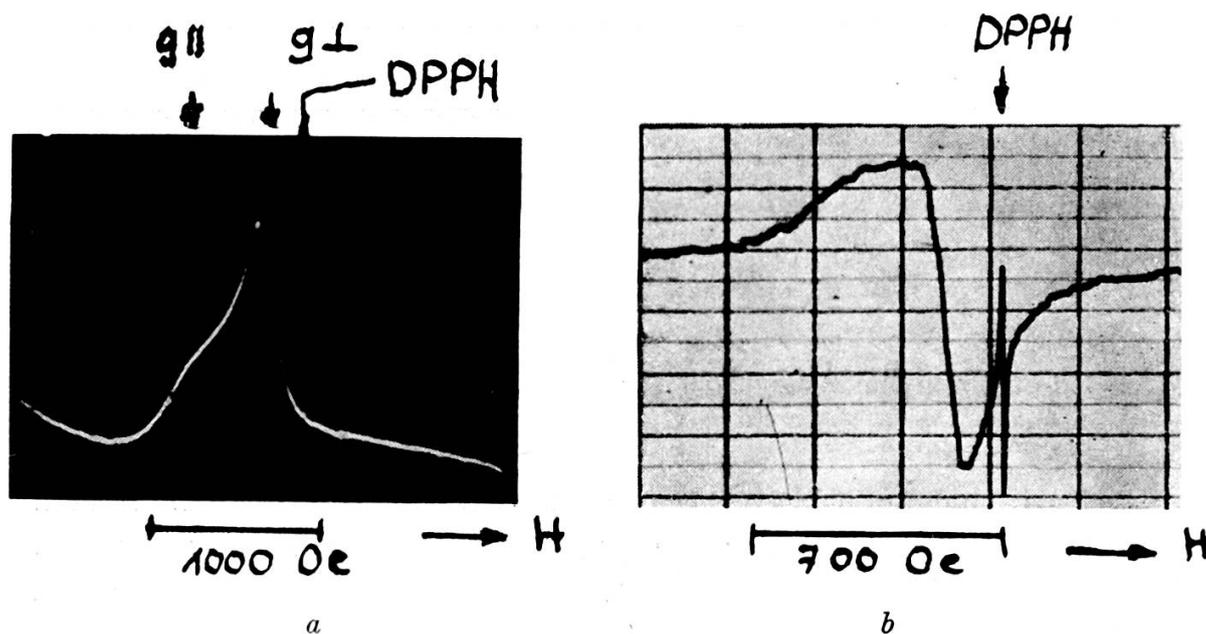


Abb. 1.

EPR-Spektrum von polykristallinem Cu-Phthalocyanin  
a) bei 8 mm; b) bei 3,2 cm — 1. Ableitung.

jedoch die Aufspaltung zu klein und geht in der Linienbreite unter. Der  $g$ -Faktor des Kurvenmaximums  $g = 2,06$  spricht für Anteile von  $g_{\parallel}$  an dieser Stelle des Spektrums.

Polykristallines Cu-Chlorophyllin und Cu-Chlorophyll in Form einer stark viskosen Flüssigkeit ergaben bei  $\lambda = 8$  mm innerhalb der Messgenauigkeit ähnliche  $g$ -Faktoren und Linienbreiten wie Cu-Phthalocyanin\*. Demgegenüber war die Intensität der Linie infolge der magnetischen Verdünnung mit diamagnetischem Mg-Chlorophyll nur gering. Eine Unsymmetrie der Linie wurde ebenfalls beobachtet.

\* Cu-Phthalocyanin:  $g = 2,04$ ,  $\Delta H_w = 135$  G;  
Cu-Chlorophyll:  $g = 2,04$ ,  $\Delta H_w = 145$  G;  
Cu-Chlorophyllin:  $g = 2,04$ ,  $\Delta H_w = 125$  G.

Bereits bei  $\lambda = 3,2$  cm konnte infolge der diamagnetischen Verdünnung mit Mg-Chlorophyll die auf Grund der Wechselwirkungen des Cu-Kernes und der 4 Stickstoffkerne entstehende HFS aufgelöst werden. E. M. Roberts und W. S. Koski [7] erhielten analog eine derartige Auflösung durch in Benzol und Rizinusöl gelöstes Cu-Etioporphyrin. Die 4 Hauptlinien der Spektren beider Chlorophyllderivate mit unterschiedlichem Intensitäts-

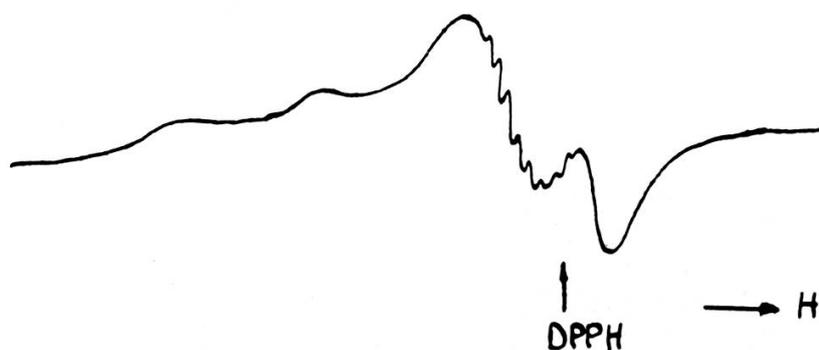


Abb. 2.

Cu-Chlorophyllin magnetisch verdünnt.  $\lambda = 3,2$  cm (1. Ableitung).

verhältnis, sind auf die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kupferkern ( $I = 3/2$ ) zurückzuführen. Ferner ergeben sich neun Unterkomponenten, die der Hyperfeinstruktur der vier gleichwertig mit dem unpaarigen Elektron gekoppelten N-Atomen ( $I = 1$ ) zuzuschreiben sind. Das Inten-

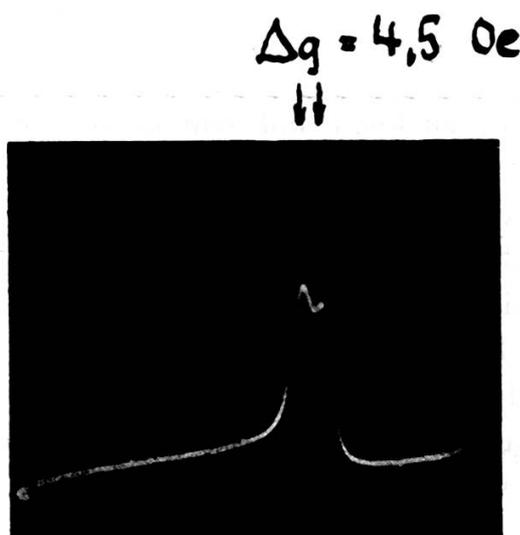


Abb. 3.

DPPH, polykristallin,  $\lambda = 0,8$  cm.

sitätsverhältnis der neun  $N$ -Linien folgt den theoretischen Werten, gemäss 1:4:10:16:19:16:10:4:1.

Zu erwähnen ist ferner die Anisotropie des  $g$ -Faktors von polykristallinem DPPH, das als Eichsubstanz fungierte. Alle Vergleichswerte sind auf einen mittleren  $g$ -Wert bezogen worden. Während bei  $\lambda = 3,2$  cm eine völlig symmetrische Linie mit  $g = 2,0036$  erscheint, zeigt sich bei  $\lambda = 0,8$  cm eine gut auflösbare Aufspaltung der Linie gemäss Gl. 1 mit  $\Delta H = 4,5 G$  s. a. [1].

Unter dem Einfluss einer Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen ergab sich bis zu einer Dosis von  $3 \cdot 10^6 r$  keine Veränderung der Struktur der Spektren. Dies kann bei Cu-Chlorophyllin und Cu-Phthalocyanin auf die ausserordentliche Strahlungsstabilität der konjugierten  $\pi$ -Elektronensysteme zurückgeführt werden. Dies zeigt sich auch bei einer entsprechenden thermischen Behandlung der Proben, wobei zunächst keine wesentliche Änderung der Spektren beobachtet wurde. Vollständig, bei  $600^\circ C$  unter Luftzutritt, verkohlte Proben ergaben demgegenüber symmetrische breite Linien mit der Halbwertsbreite  $\Delta H_{\frac{1}{2}} \sim 700 G$  und grosser Intensität. Dies entspricht einer hohen Spinkonzentration. Das ist von Interesse hinsichtlich der bis jetzt strukturell nicht geklärten bemerkenswert hohen katalytischen Aktivität dieser Kohle in Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysatoren. Auf Grund dieser Ergebnisse kann daher erwartet werden, dass insbesondere bei Wellenlängen  $\leq 0,8$  cm auch an polykristallinen Proben (wie sie in der Regel praktisch vorhanden sind) wesentliche Aussagen über die strukturbedingte Funktion dieser komplexen Moleküle gemacht werden können. Derartige Arbeiten mit Übergangsmetalle enthaltenden Enzymen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

#### LITERATUR

1. VAN ROGGEN, A., L. VAN ROGGEN, W. GORDY, *Phys. Rev.*, **105**, 50 (1957).
  2. SEARL, J. W., R. C. SMITH, S. J. WYARD, *Proc. Phys. Soc.*, **74**, 491 (1959).
  3. INGRAM, D. J. E., J. E. BENNETT, *Disc. Farad. Soc.*, **19**, 140 (1955).
  4. BENNETT, J. E., D. J. E. INGRAM, *Nature*, **175**, 130 (1955).
  5. INGRAM, D. J. E., J. E. BENNETT, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1136 (1954).
  6. GIBSON, J. E., D. J. E. INGRAM, D. SCHONLAND, *Disc. Farad. Soc.*, **26**, 72 (1958).
  7. ROBERTS, E. M., W. S. KOSKI, *J. Americ. Chem. Soc.*, **82**, 3006 (1960).
-