

## ВЕРОЯТНОСТИ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ ПОРФИРИНОВ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

А. Т. Градюшко и М. П. Цвирко

В стеклообразных матрицах при 77° К определены вероятности излучательных и безызлучательных переходов в молекулах порфина, этиопорфина I, тетрафенилпорфина, тетрабензопорфина и их комплексов с магнием и цинком. Обсуждается влияние молекулярной структуры и природы металла на вероятности интеркомбинационных переходов.

### Введение

Целью спектрально-люминесцентного исследования производных порфина является выяснение механизма первичных фотофизических процессов в хлорофиллоподобных молекулах. Ранее [1-4] нами было показано, что в флуоресцирующих порфинах и металлопорфинах размен энергии электронного возбуждения в первом возбужденном синглетном состоянии  $S_1$  определяется конкуренцией между излучательными переходами  $S_1 \rightarrow S_0$  и интеркомбинационной конверсией  $S_1 \rightarrow T_1$ , тогда как внутренняя конверсия  $S_1 \rightarrow S_0$  играет пренебрежимо малую роль. С помощью флуорометрических измерений были определены значения вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в основное и триплетное состояние. В данной работе наряду с исследованием путей превращения энергии электронного возбуждения в первом возбужденном синглетном состоянии для цинковых комплексов порфиринов получены количественные характеристики превращения энергии в нижнем триплетном состоянии при 77° К. На основании результатов измерений выходов флуоресценции ( $\rho$ ), фосфоресценции ( $\varphi$ ), интеркомбинационной конверсии ( $\gamma$ ) и времен жизни синглетного и триплетного состояний рассчитана полная схема вероятностей излучательных и безызлучательных переходов для порфина, этиопорфина I, тетрафенилпорфина, тетрабензопорфина и их комплексов с магнием и цинком.

### Методика эксперимента

Все исследованные соединения были синтезированы в лаборатории люминесценции Института физики АН БССР и тщательно очищены хроматографическими методами.

Люминесцентные измерения были выполнены на светосильной спектрометрической установке, собранной на базе двух дифракционных монохроматоров. Установка градуировалась по спектральной чувствительности с помощью вольфрамовой ленточной лампы СИ-200.

Измерения абсолютного квантового выхода производились относительным методом с использованием раствора 3,6-диаминофталимида в этаноле в качестве эталона, для которого квантовый выход флуоресценции равен 60% [5].

Значения квантового выхода флуоресценции, измеряемые в открытых кюветах, зависят не только от внутримолекулярных процессов, но и от



эффективности тушения кислородом. Для целей молекулярной энергетики правильные значения  $\rho$  следует измерять в полностью обескислороженных растворителях (мы обозначаем эти величины  $\rho_0$ ). Методически более удобно измерять не  $\rho_0$  непосредственно, а  $\rho$  в присутствии кислорода и  $\rho_0/\rho$ . При этом были получены также данные по кислородному тушению. Измерения длительности флуоресценции были проведены на фазовом флуорометре ГОИ имени С. И. Вавилова.<sup>1</sup> Точность измерений  $\rho$  и  $\tau$  порядка 10% для свободных оснований и Mg комплексов, и, по-видимому, несколько хуже для Zn комплексов вследствие как более короткого  $\tau$ , так и более низкого выхода флуоресценции.

Квантовый выход фосфоресценции определялся относительно выхода флуоресценции того же соединения при 77° К путем сравнения площадей спектров флуоресценции и фосфоресценции, построенных в шкале  $I_y/\nu$ . Все фосфоресцентные измерения были проведены в кварцевом сосуде Дьюара и в кварцевых кюветах квадратного сечения со стороной 1 см. В качестве растворителей для низкотемпературных опытов использовались стекляющиеся при 77° К смеси: петролейный эфир — пропанол 1 : 1 (ПЭП) или диэтиловый эфир — петролейный эфир — изопропиловый спирт 5 : 5 : 2 (ЭПИП).

При кинетических исследованиях фосфоресценции и триплет-триплетного поглощения возбуждение осуществлялось прямой импульсной лампой ( $\tau_{1/2} = 20$  мксек.,  $E = 100$  дж); регистрация производилась с помощью дифракционного монохроматора, ФЭУ-68 и осциллографа Duo Skor EO/130. В качестве просвечивающего источника использовалась холодная лампа накаливания ЛНИ-2М. Время жизни триплетного состояния  $\tau_T$  определялось по кривым затухания фосфоресценции (регистрация в 0—0-полосе); при отсутствии фосфоресценции по триплет-триплетному поглощению (табл. 2). Измерения  $\tau_T$  по  $T$ — $T$ -поглощению производились при нескольких длинах волн с длинноволновой стороны полосы Core (440—480 нм), для ТФП были также выполнены измерения в красных максимумах поглощения 690 и 780 нм. Во всех случаях распад триплетного состояния  $T_1$  подчинялся уравнению 1-го порядка и  $\tau_T$  не зависело от длины волны измерения.

## Результаты

Результаты определения квантового выхода и длительности флуоресценции представлены в табл. 1. Выход флуоресценции зависит как от химической структуры тетрапиррольного кольца, так и от природы металла, образующего комплекс, причем введение Mg всегда увеличивает выход флуоресценции, а введение Zn уменьшает. Незамещенный порфин и его металлокомплексы обладают наименьшими выходами флуоресценции. Мы не наблюдали заметной зависимости выхода флуоресценции  $\rho_0$  порфина, этиопорфина, ТФП, от природы растворителя,<sup>2</sup> в то время как для Zn-ТБП выход флуоресценции при переходе от толуола к диметилформамиду падает почти в 2 раза. Зависимость выхода флуоресценции от растворителя отмечалась также в работе [6] для Mg-ТБП. Так как  $\rho_{\text{тол.}}/\rho_{\text{дмф}} \approx \tau_{\text{тол.}}/\tau_{\text{дмф}}$ , то вероятность излучательного перехода  $f$  слабо зависит от природы растворителя, а изменение выхода флуоресценции, по-видимому, обусловлено изменением вероятности интеркомбинационной конверсии при дополнительном комплексообразовании. Можно отметить также, что в спектрах поглощения Mg и Zn комплексов ТБП наблюдаются изменения, свидетельствующие о дополнительном комплексообразовании.

<sup>1</sup> Авторы благодарят В. И. Широкова и Л. А. Лимареву за флуорометрические измерения.

<sup>2</sup> Приведенные в работе [7] квантовые выходы флуоресценции для этиопорфина I, его комплексов с Mg и Zn в диметилформамиде, и в работе [8] для этиопорфина I, Zn-этио, Mg-ТФП, Zn-ТФП в бензоле хорошо согласуются с нашими данными в толуоле и пропаноле. Однако значение выхода 0.11 для ТФП в бензоле [8], по-видимому, несколько завышено (возможно, вследствие примеси тетрафенилхлорина).



Таблица 1

## Квантовые выходы и длительности флуоресценции порфиринов при 20° С

Вещество*	Растворитель	$\rho^{**}$	$\rho_0/\rho$	$\rho_0$	$\tau$ , нсек.	$\tau_0 = \tau \rho_0 / \rho$ , нсек.	$\Delta r \text{O}_2^{***} \cdot 10^{-7}$ сек. <sup>-1</sup>
Порфин	Толуол	0.0425	1.3	0.055	9.6	12.5	2.4
Mg-Порфин	Пропанол	0.058	1.14	0.0660	7.46	8.5	1.65
Zn-Порфин		0.021	1.07	0.0226	2.8	3.0	2.33
Тетрафенил порфин		0.075	1.2	0.09	9.0	10.7	1.85
Mg-ТФП	Толуол	0.146	1.14	0.165	8.63	10.0	1.4
Zn-ТФП		0.0315	1.05	0.033	2.2	2.3	2.18
Этиопорфирин I	Толуол	0.10	1.66	0.166	12.8	21.2	3.1
Mg-Этио		0.155	1.61	0.25	7.66	12.4	4.9
Zn-Октаэтил-порфин	Пропанол	0.038	1.06	0.04	2.2	2.3	2.6
Тетрабензо-порфин		0.038	1.06	0.04	2.2	2.3	2.6
Mg-ТБП	Диметил-формамид	0.41	1.135	0.46	11.0	12.4	1.09
Zn-ТБП	Толуол	0.50	1.1	0.55	6.0	6.6	1.67
	Диметил-формамид	0.11	1.03	0.113	2.2	2.3	1.3
	Толуол	0.22	1.03	0.23	4.0	4.1	1.0

\* Этио — этиопорфирин I, ТФП — тетрафенилпорфин, ТБП — тетрабензопорфин.

\*\* Символы  $\rho_0$  и  $\tau_0$  обозначают квантовый выход и длительность флуоресценции дегазированного раствора,  $\rho$  и  $\tau$  — недегазированного.

\*\*\*  $\Delta r \text{O}_2$  обозначает возрастание вероятности  $r$  под действием атмосферного кислорода.

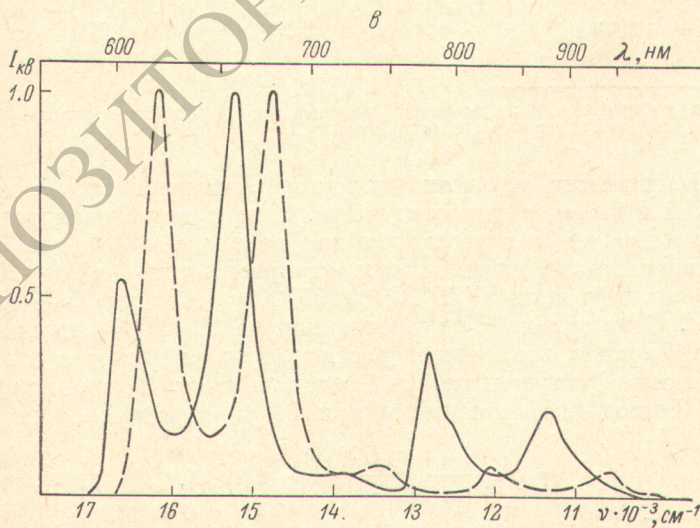
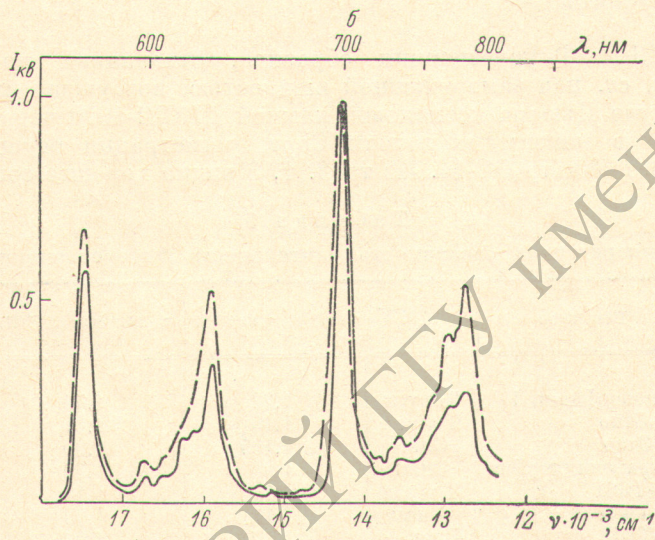
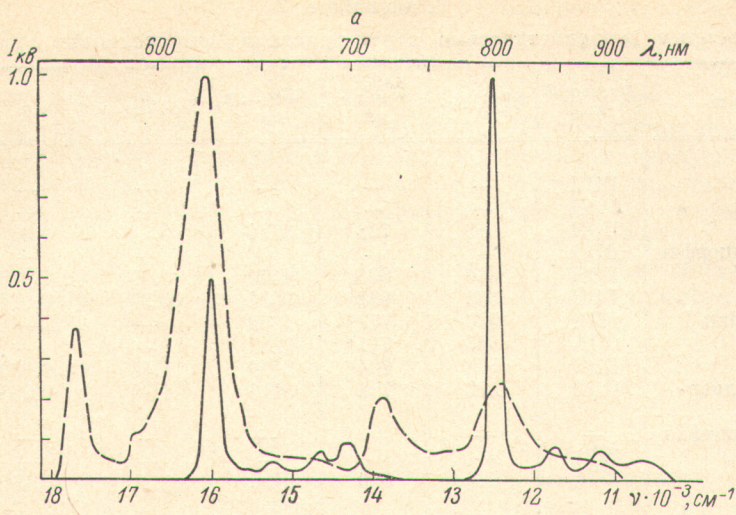
Тушение флуоресценции порфиринов кислородом в общем невелико, но заметно зависит от растворителя и структуры кольца. Например, для порфина  $\rho_0/\rho$  в толуоле равно 1.3, в диметилфталате — 1.03; для этиопорфина  $\rho_0/\rho$  в толуоле равно 1.66 и в диметилформамиде — 1.2. По-видимому, основную роль здесь играет вязкость растворителя. В присутствии кислорода воздуха выход флуоресценции уменьшается в первую очередь благодаря увеличению вероятности интеркомбинационной конверсии  $r$  под влиянием парамагнитных молекул  $\text{O}_2$ , и, следовательно, в этом случае  $r$  можно представить в виде  $r = r_0 + \Delta r$ . Изменение вероятности интеркомбинационной конверсии под действием кислорода легко определяется из экспериментальных данных:  $\Delta r = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right)$ .

Из табл. 1 видно, что значение  $\Delta r$  для всех исследованных порфиринов приблизительно постоянно и равно  $2 \cdot 10^7$  сек.<sup>-1</sup>, т. е. абсолютная величина возмущения парамагнитными молекулами кислорода во всех случаях одинакова.

Для растворов Zn-порфина и Zn-ТФП в пропанолу при комнатной температуре были также определены абсолютные квантовые выходы интеркомбинационной конверсии. Методика измерений подробно описана в работах [2, 4]. Полученные данные  $\gamma_0 = 0.98$  для Zn-П и 0.96 для Zn-ТФП полностью подтверждают сделанный нами ранее [1-4] вывод, что  $\rho_0 + \gamma_0 = 1$ , т. е. деградация энергии электронного возбуждения происходит в триплетном состоянии.

При 77° К была исследована фосфоресценция металлопорфиринов. Результаты представлены на рисунке и в табл. 2. Для определения абсолютного выхода фосфоресценции необходимо знать выход флуоресценции при 77° К. Прямое определение выхода в этом случае представляет значительные экспериментальные трудности, и поэтому мы исследовали, как изменяются квантовые выходы и длительности флуоресценции при переходе от жидкого раствора при 20° С к стеклообразной матрице при 77° К. Измерения  $\tau$  были выполнены на фазовом флуорометре.





Спектры люминесценции при 77° К в стеклообразных матрицах.  
 а: сплошная кривая — Zn-ТБЦ, штриховая — Zn-порфин; б: сплошная кривая — Zn-этио I, штриховая — Zn-ОЭП; в: сплошная кривая — Zn-ТФП, штриховая — Mg-ТФП.



Таблица 2

## Спектральные и энергетические характеристики люминесценции при 77° К

Вещество	Растворитель	$\lambda_{\text{фл.}}^{0-0}$ , нм	$\lambda_{\text{фосф.}}^{0-0}$ , нм	$\Delta E_S - T$ , см <sup>-1</sup>	$S_{\text{фл.}}/S_{\text{фосф.}}$	$\varphi$	$\tau_T$ , мсек.
Порфин	ПЭП	—	—	—	—	—	11.5
Mg-Порфин	ПЭП	—	—	—	—	—	64
Zn-Порфин	ПЭП	569	722	3724	0.425	0.01	34
Тетрафенилпорфин	ПЭП	—	—	—	—	—	5.6
Mg-ТФП	ПЭП	620	835	4100	0.080	0.015	46
Zn-ТФП	ПЭП	602	782	3824	0.370	0.0145	25
Этиопорфирин I	ЭПА	620	777*	3258	—	—	20
Mg-Этио	ЭПА	583	717*	3283	—	—	130
Zn-Этио	ПЭП	576	704	3156	1.455	0.070	57
Zn-Октаэтилпорфин	ПЭП	576	702	3116	1.35	0.065	57
Тетрабензопорфин	—	—	—	—	—	—	—
Mg-ТБП	ЭПА	—	—	—	—	—	120
Zn-ТБП	ЭПА	627	803	3495	1.2	0.15	40

\* в СН<sub>3</sub>J из работы [1].

ИФ АН БССР.<sup>3</sup> Флуоресценция образцов, откачанных до давления  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. над замороженной жидкостью, возбуждалась в прямоугольном сосуде Дьюара ксеноновой лампой ДКСШ-1000 через монохроматор ДМР-4 в максимуме полосы Со<sub>р</sub>, регистрация осуществлялась ФЭУ-18А через фильтр ОС-14. Из табл. 1, 3 видно хорошее согласие дан-

Таблица 3

## Температурная зависимость длительности флуоресценции

Вещество	Растворитель	$\tau_0$ (77° К)/ $\tau_0$ (293° К)*	$\tau_0$ (293° К)/ $\tau$ (293° К)
Этиопорфирин I	Толуол	1.22	1.59
Mg-Этио	Толуол	1.15	1.61
Zn-Этио	Энип	1.195	1.00
Тетрафенилпорфин	Энип	1.04	1.30
Mg-ТФП	Толуол	1.13	1.16
Zn-ТФП	Энип	1.17	1.00
Zn-ТБП	Энип + хинолин	1.10	1.00
Zn-Порфин	Энип	1.07	1.07

\* Символы  $\tau_0$  и  $\tau$  обозначают длительность флуоресценции дегазированного и недегазированного растворов.

ных по эффективности тушения кислородом, полученных из измерений длительностей и выходов флуоресценции. У всех исследованных соединений в обескислороженных растворах при переходе к 77° К наблюдается небольшое возрастание длительности флуоресценции (на 10—20%). Измерения по выходу дали  $\rho(77^\circ \text{К})/\rho(293^\circ \text{К})=1.15$  для Zn-ТФП и 1.07 для Zn-ТБП. Возрастание  $\tau$  флуоресценции на 20—40% при охлаждении необескислороженных этанольных растворов хлорофиллов *a* и *b*, гематопорфирина и ряда фталоцианинов наблюдалось также Терениным и сотрудниками [9]. Выход фосфоресценции при 77° К определялся по формуле

$$\varphi = \frac{S_{\text{фл.}}}{S_{\text{фосф.}}} \frac{\tau_S(77^\circ \text{К})}{\tau_S(293^\circ \text{К})} \rho(293^\circ \text{К}),$$

<sup>3</sup> Авторы благодарят М. Я. Костко за измерение температурной зависимости длительности флуоресценции.



где  $S_{\text{фл.}}$  и  $S_{\text{фосф.}}$  — площади под спектрами флуоресценции и фосфоресценции при 77° К. Mg-ТФП, по-видимому, обладает наиболее интенсивной фосфоресценцией по сравнению с Mg комплексами других порфиринов (все попытки зарегистрировать фосфоресценцию Mg-порфина и Mg-этиопорфина были неудачны). Следует отметить, что замещение по пиррольным кольцам заметно увеличивает как абсолютный выход фосфоресценции, что отмечалось ранее в работе [10], так и отношение выхода фосфоресценции к выходу флуоресценции. Например, если для Zn-порфина выход фосфоресценции  $\varphi=1\%$ , а  $\varphi/\rho=0.5$ , то для Zn-этиопорфина соответствующие значения равны 7% и 1.5. В конечном счете квантовые выходы и времена жизни люминесценции определяются вероятностями переходов. По известным формулам

$$f = \frac{\rho}{\tau_S}; \quad r = \frac{\gamma_0}{\tau_S}; \quad p = \frac{\varphi}{\tau_T \gamma}; \quad q = \frac{1}{\tau_T} - p,$$

где  $f$  — вероятность излучательного  $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода,  $r$  — вероятность безызлучательного  $S_1 \rightarrow T_1$ -перехода,  $p$  — вероятность излучательного  $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода,  $q$  — вероятность безызлучательного  $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода, была рассчитана полная схема вероятностей переходов в молекулах порфиринов. Для нефосфоресцирующих соединений бралось  $q=1/\tau_T$ , где  $\tau_T$  определялось по поглощению. Результаты расчета приведены в табл. 4.

Таблица 4  
Вероятности переходов

Вещество	$f \cdot 10^{-6}$ , сек. <sup>-1</sup>	$r \cdot 10^{-6}$ , сек. <sup>-1</sup>	$p$ , сек. <sup>-1</sup>	$q$ , сек. <sup>-1</sup>
Порфин	4.4	72	< 0.001	87.0
Mg-Порфин*	7.76	110	< 0.005	15.5
Zn-Порфин	7.5	332	0.3	29.0
Тетрафенилпорфин	8.4	78	< 0.001	179
Mg-ТФП*	16.5	84.5	0.385	21.7
Zn-ТФП	14.3	420	0.59	39.4
Этиопорфирин I	7.85	39.4	< 0.001	50.0
Mg-Этио	20.2	60.5	< 0.005	7.8
Zn-Этио	17.3	417	1.28	16.2
Zn-Октаэтилпорфин*	17.3	417	1.18	16.3
Тетрабензопорфин	37	48	< 0.001	—
Mg-ТБП*	83.5	68.3	< 0.005	8.3
Zn-ТБП*	50	342	4.2	20.8

\* Для этих соединений вероятности рассчитаны в предположении, что  $\gamma_0 = 1 - \rho_0$ .

### Обсуждение

#### Вероятности излучательных переходов

Вероятность излучательного  $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода  $f$ , наименьшая у порфина ( $4.4 \cdot 10^6$  сек.<sup>-1</sup>), увеличивается при переходе от этиопорфина к тетрафенилпорфину и тетрабензопорфину. Это связано с квазизапретом длинноволнового перехода в молекуле порфина и частичным снятием этого запрета под влиянием структурных факторов [11]. Введение в порфиновое кольцо атома металла увеличивает  $f$  приблизительно в 2 раза по сравнению с исходным основанием. Это хорошо согласуется с нашей оценкой [4] и с расчетом по методу теории возмущений [8].

Вероятность излучательного  $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода  $p$  для цинковых комплексов изменяется симбатно с изменением вероятности  $f$ . Это подтверждает сделанный ранее на основании изучения поляризации [12] и спектров [10] фосфоресценции вывод, что фосфоресценция металлопорфиринов обусловлена главным образом примесью нижнего возбужденного состоя-



ния  $S_1$ . В работе [13] выполнен расчет матричных элементов спин-орбитального взаимодействия для Zn-октаэтилпорфина и Zn-тетрафенилпорфина и получены следующие результаты: сила осциллятора 0—0-полосы фосфоресценции в 3 раза больше силы осциллятора колебательной 0—1-полосы, и полная вероятность фосфоресцентного перехода  $p$  равна 0.32 сек.<sup>-1</sup> для Zn-октаэтилпорфина и 0.15 сек.<sup>-1</sup> для Zn-тетрафенилпорфина. Это меньше наших экспериментальных значений  $p$ , равных 1.2 и 0.6 сек.<sup>-1</sup> для Zn-ОЭП и Zn-ТФП соответственно, однако отношение  $p_{\text{Zn-ОЭП}}/p_{\text{Zn-ТФП}}$ , определенное из экспериментальных данных, совпадает с теоретическим. Вместе с тем из спектров фосфоресценции (см. рисунок) видно, что отношение площадей 0—0- и 0—1-переходов близко к единице, т. е. силы осцилляторов 0—0- и 0—1-переходов приблизительно одинаковы. Таким образом, экспериментальные значения вероятностей оптических переходов 0—0 и 0—1 заметно превышают результаты приближенного расчета [13], хотя по порядку величины экспериментальные и теоретические значения совпадают. Следует отметить, что  $p$  при переходе от Mg к Zn у комплексов ТФП возрастает в 1.5 раза, т. е. здесь, в отличие от внешнего эффекта тяжелого атома [1], при возрастании спин-орбитального взаимодействия из трех вероятностей интеркомбинационных переходов  $r$ ,  $p$  и  $q$  быстрее растет вероятность излучательного  $S_1 \rightarrow T_1$ -перехода  $r$  ( $r$  возрастает в 5 раз,  $q$  возрастает в 1.8 раза, а  $p$  — примерно в 1.5 раза).

В случае Mg-ТФП вероятность безызлучательного фосфоресцентного перехода  $p$  превышает более чем на порядок соответствующие значения для других магниевых комплексов. В то же время другие металлокомплексы ТФП фосфоресцируют слабее комплексов этиопорфина. Объяснение этой аномалии Mg-ТФП дать затруднительно. Определенно можно утверждать только, что сравнительно интенсивная фосфоресценция Mg-ТФП ( $\varphi = 1.5\%$ ) не принадлежит примеси другого металлокомплекса, так как свечение обладает большим временем жизни (0.1 сек.), характерным для фосфоресценции магниевых комплексов. Наблюдаемую зависимость выхода фосфоресценции магниевых комплексов от структуры макроцикла можно сравнить с известным различием выхода фосфоресценции у хлорофилла  $a$  (практически нефосфоресцирующего) и хлорофилла  $b$ , обладающего заметной фосфоресценцией [14].

#### Вероятности безызлучательных переходов

Согласно современным теориям безызлучательных переходов [15], вероятность интеркомбинационного безызлучательного перехода определяется двумя основными факторами.

1. Электронным матричным элементом спин-орбитального взаимодействия между начальным и конечным состояниями.
2. Франк-кондоновским интегралом наложения между низкоэнергетическими колебательными уровнями начального состояния и высокоэнергетическими колебательными уровнями конечного состояния.

В рамках этих теорий был решен ряд проблем энергетики ароматических углеводородов (влияние дейтрирования на  $\tau$  и выход фосфоресценции, зависимость  $\tau$  фосфоресценции от энергии нижнего триплетного состояния и т. д.). В случае порфиринов, по-видимому, возможны лишь качественные оценки. Из таблицы видно, что вероятность  $r$  менее чувствительна к структурным изменениям, чем вероятности излучательных переходов  $f$  и  $p$ . Вероятность  $r$ , согласно [16, 17], главным образом определяется скелетными C—C-колебаниями и ее приблизительное постоянство в различных порфиринах может быть следствием того факта, что внутреннее 16-членное кольцо является главной цепью сопряжения в порфириновом кольце. Все же значение  $r$  для порфина и ТФП больше, чем для этиопорфина и ТБП, и оно еще более возрастает при гидрировании [4]. Это показывает, что СН колебания также участвуют в интеркомбинационной конверсии, причем наиболее активны в размене энергии протоны, непосредственно связанные с цепью сопряжения. Вероятность  $r$  монотонно



возрастает в ряду свободное основание — комплекс с Mg — комплекс с Zn. Однако вероятность безызлучательного  $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода  $q$  у свободных оснований в 6—8 раз больше, чем у соответствующих магниевых комплексов, несмотря на то что спин-орбитальное взаимодействие при введении Mg увеличивается. У цинковых комплексов  $q$  приблизительно в 2 раза больше, чем у комплексов с Mg, но все же меньше, чем у свободных оснований.

Аномально большое значение  $q$  для свободных оснований может быть обусловлено рядом причин.

1. Повышение триплетного уровня при комплексообразовании с металлом приводит к уменьшению франк-кондоновского интеграла наложения (2-ой фактор) и уменьшению вероятности  $q$ , например, у этиопорфирина I  $T_1$  расположен при  $12\,900\text{ см}^{-1}$ , а у Mg-этиопорфирина I — при  $13\,950\text{ см}^{-1}$ . Известно, что у ароматических соединений наблюдается экспоненциальная зависимость вероятности  $q$  от энергии нижнего триплетного уровня [17]. Однако у порфиринов эта зависимость, по-видимому, значительно слабее, поскольку при понижении  $T_1$  до  $12\,450\text{ см}^{-1}$  у Zn-ТБП по сравнению с  $13\,850\text{ см}^{-1}$  у Zn-П (различие еще больше, чем при переходе от свободного основания к Mg комплексу)  $q$  не только не уменьшилась, а даже увеличилась.

2. Внутренние имино-водороды у свободных оснований активно участвуют в деградации нижнего триплетного состояния. Этому может способствовать внутримолекулярная водородная связь и N—H таутомерия. По данным ЯМР [18, 19], время жизни таутомера меньше  $0,05\text{ сек.}$ , но больше  $10^{-8}\text{ сек.}$ , по данным поляризационных измерений [20]. Для окончательного ответа нужно знать точное время жизни таутомера.

Из полученных данных следует, что вероятности оптических и неоптических переходов в порфириновых макроциклах сложным образом зависят от структуры молекулы и природы металла. Детальное понимание природы первичных фотофизических процессов в молекулах данного класса требует дальнейшего накопления количественных экспериментальных данных и развития теоретических исследований.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность К. Н. Соловьеву за ценные советы и полезное обсуждение полученных результатов.

### Литература

- [1] А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. ДАН СССР, 182, 64, 1968.
- [2] А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Ж. прикл. спектр., 9, 514, 1968.
- [3] А. Т. Градюшко, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 636, 1970.
- [4] А. Т. Gradyushko, A. N. Sevchenko, K. N. Solovuyov, M. P. Tsvirkko. Photochem. Photobiol., 11, 387, 1970.
- [5] В. В. Зелинский, В. П. Колобков. ДАН СССР, 101, 241, 1955.
- [6] J. C. Goedheer, P. J. Siego. Photochem. Photobiol., 6, 509, 1967.
- [7] В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. ДАН БССР, 13, 507, 1969.
- [8] R. G. Seybold, M. Gouterman. J. Mol. Spectr., 31, 1, 1969.
- [9] О. Д. Дмитриевский, В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин. ДАН СССР, 114, 751, 1957.
- [10] В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, Г. Д. Егорова. Ж. прикл. спектр., 5, 202, 1966.
- [11] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Изд. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [12] Г. П. Гуринович, А. И. Пацко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. Опт. и спектр., 19, 239, 1965.
- [13] R. L. Ake, M. Gouterman. Theoret. Chim. Acta, 15, 20, 1969.
- [14] R. S. Becker, M. Kasha. J. Am. Chem. Soc., 77, 3669, 1955.
- [15] G. Robinson, R. Frosh. J. Chem. Phys., 38, 1187, 1963; G. Robinson, R. Frosh. J. Chem. Phys., 37, 1962, 1962.
- [16] J. P. Byrne, E. T. Mayo, I. G. Ross. Aust. J. Chem., 18, 1589, 1965.



- [17] W. Siebrand. The Triplet State. A. B. Zahlan, Ed., p. 31, Cambridge University Press, London, 1967.
- [18] E. D. Becker, R. B. Bradley, C. J. Watson. J. Am. Chem. Soc., 83, 3743, 1961.
- [19] К. Н. Соловьев, В. А. Машенков, А. Т. Градюшко, А. Е. Туркова, В. П. Лезина. Ж. прикл. спектр., 13, 339, 1970.
- [20] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Усп. физ. наук, 79, 173, 1963.

Поступило в Редакцию 3 декабря 1970 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны