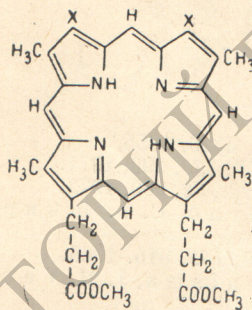


ВНУТРЕННИЙ ЭФФЕКТ ТЯЖЕЛОГО АТОМА В МОЛЕКУЛАХ ПОРФИРИНОВ. II. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА IX.¹

А. Т. Градюшко, Д. Т. Кожич, К. Н. Соловьев и М. П. Цвирко

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства галогенпроизводных дейтеропорфирина IX (содержащих атомы галогенов в 2,4-положениях пиррольных колец) и их комплексов с цинком. С увеличением атомного номера галогена спектры фосфоресценции цинковых комплексов существенно трансформируются. Наблюдается значительное усиление вибронных полос с частотами ~ 150 и ~ 700 см^{-1} . В рамках трехуровневой схемы определены все вероятности излучательных и безызлучательных переходов. Обсуждаются возможные механизмы спин-орбитального возмущения. Показана существенная роль электронно-колебательных взаимодействий в фотофизике галогенпроизводных дейтеропорфирина.

Для выяснения механизма интеркомбинационных переходов в хлорофиллоподобных молекулах и влияния на них внутримолекулярных спин-орбитальных возмущений мы предприняли спектрально-люминесцентное исследование галогенпроизводных порфиринов. Первоначально были исследованы галогенпроизводные тетрафенилпорфина, у которых атомы галогенов присоединены в пара-положения бензольных колец, а также магниевые и цинковые комплексы этих соединений [1, 2]. Специфической особенностью этих соединений является то, что атомы галогенов отделены от основной сопряженной системы фенильными группами. Следующим этапом работы, описанным в настоящей статье, было исследование молекулярной системы, в которой атомы галогенов присоединены в β -положения пиррольных колец, т. е. непосредственно к сопряженной системе порфиринового макроцикла. В качестве такого объекта был избран дейтеропорфирин IX (рис. 1), в молекуле которого атомы галогенов вводились в 2,4-положения пиррольных колец.



X = H, Br, J.

Рис. 1. Структурная формула дейтеропорфирина IX и его галогенпроизводных.

Дейтеропорфирин IX и 2,4-дибром-дейтеропорфирин IX получены по методике, описанной в работе [3], а 2,4-диоддейтеропорфирин IX по [4] в виде диметилвых эфиров. Металлокомплексы получались по обычным методикам [5]. Очистка полученных соединений производилась на окиси алюминия III и IV степеней активности, в качестве элюента применялся хлороформ. Методика спектрально-люминесцентных измерений не отличалась от описанной ранее [6, 7]. Измерения длительности флуоресценции были проведены на фазовом флуорометре ГОИ им. С. И. Вавилова.

¹ Доложено (частично) на Международной конференции по люминесценции, г. Ленинград, 1972 год.

Результаты

Спектры поглощения галогенированных соединений практически одинаковы и отличаются от спектров дейтеропорфирина IX лишь незначительным смещением полос в длинноволновую сторону (на 2-5 нм для различных полос). Спектры флуоресценции, приближенно зеркально-симметричные двум длинноволновым полосам поглощения также мало чувствительны по положению к влиянию атомов галогенов, хотя при возрастании атомного номера галогена, как и в случае галогенпроизводных ТФП, наблюдается некоторое уширение полос флуоресценции. Аналогичная картина наблюдается и для металлокомплексов галогендейтеропорфиринов IX.

В то же время энергетические и временные характеристики люминесценции резко зависят от атомного номера галогена. Так, введение атомов иода уменьшает квантовый выход флуоресценции ρ в 91 раз для дейтеропорфирина и в 30 раз для Zn-дейтеропорфирина IX. Численные значения ρ_0 , $\rho_0/\rho_0^{\text{Hal}}$ и τ_0 , где индекс «0» соответствует обескислороженным образцам, представлены в табл. 1, где приведены также значения вероятностей флуоресценции f и интеркомбинационной конверсии r , определенные по экспериментальным значениям квантового выхода и длительности флуоресценции в предположении $\rho + \gamma = 1$, надежно обоснованном нашими предыдущими работами [6, 7] (γ — квантовый выход интерконверсии).

Таблица 1

Фотофизические параметры галогенпроизводных дейтеропорфирина IX и их комплексов с цинком в толуоле при 293 °K

Вещество	ρ_0	$\rho_0/\rho_0^{\text{Hal}}$	τ_0^{f} , нсек.	$f \cdot 10^{-7}$, сек. ⁻¹	$r \cdot 10^{-7}$, сек. ⁻¹
Дейтеро*	0.086	—	16.2	0.53	5.67
2,4-Дибромдейтеро	0.0057	15	1.07	0.53	93.5
2,4-Диоддейтеро	0.00095	91	0.17	0.53	583
Zn-Дейтеро	0.036	—	2.45	1.47	39.4
Zn-Дибромдейтеро	0.0064	5.1	0.43	1.47	230
Zn-Диоддейтеро	0.0012	30	0.082	1.47	1210

* Дейтеро — дейтеропорфирин IX диметилловый эфир.

При 77° K было исследовано влияние галогенирования на фосфоресценцию. Оказалось, что абсолютный квантовый выход фосфоресценции у цинковых комплексов при галогенировании не увеличивается, а даже несколько уменьшается. Длительность фосфоресценции при этом сильно сокращается (в 50 раз при введении иода). Значения τ^T и другие характеристики люминесценции цинковых комплексов приведены в табл. 2 вместе с соответствующими вероятностями переходов.

Таблица 2

Фотофизические параметры цинковых комплексов галогенпроизводных дейтеропорфирина IX в смеси петролейный эфир: пропанол 2:1 при 77 °K

Вещество	ρ_0	φ/ρ	φ	τ^T , мсек.	$f \cdot 10^{-7}$, сек. ⁻¹	$r \cdot 10^{-7}$, сек. ⁻¹	p , сек. ⁻¹	q , сек. ⁻¹
Zn-Дейтеро IX	0.036	0.535	0.0195	42	1.47	39.4	0.48	23.3
Zn-2,4-Дибромдейтеро	0.0064	0.845	0.0054	6.2	1.47	230	0.88	158
Zn-2,4-Диоддейтеро	0.0012	2.86	0.0034	0.8	1.47	1210	4.28	1250

Спектры фосфоресценции цинковых комплексов обнаруживают сильную зависимость от природы атома галогена. По мере роста атомного номера галогена резко увеличивается интенсивность двух вибронных

полос с частотами ~ 150 и ~ 700 см^{-1} , в результате 0—0-полоса флуоресценции у Zn-диоддейтеропорфирина IX проявляется в виде уступа на фоне интенсивной вибронной полосы. Спектры люминесценции исследованных цинковых комплексов приведены на рис. 2.

Влияние атомов галогенов существенно зависит от центрального атома металла. Так, для практически нефлуоресцирующих вследствие сильного внутреннего эффекта тяжелого атома палладиевых комплексов дейтеропорфирина IX введение атомов галогенов не влияет на спектры флуоресценции и ее длительность.² Время жизни флуоресценции равно

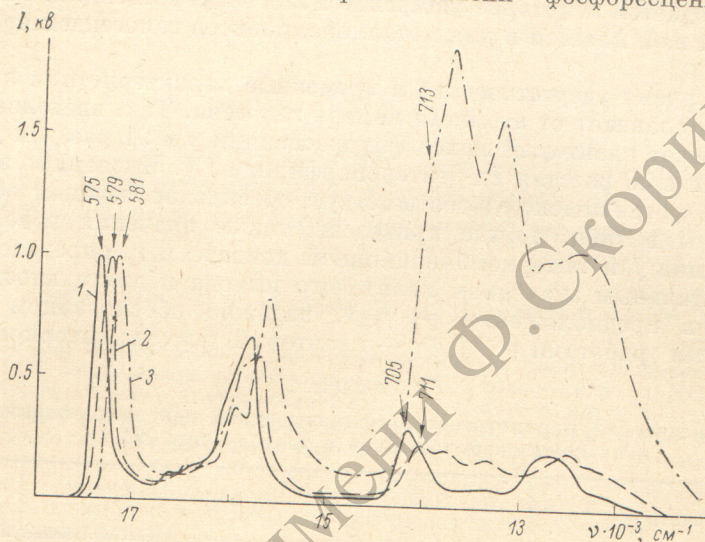


Рис. 2. Спектры люминесценции (флуоресценция + фосфоресценция) в смеси петролейный эфир + пропанол (2 : 1) 77° К. 1 — Zn-дейтеропорфирин IX, 2 — Zn-2,4-дибромдейтеропорфирин IX, 3 — Zn-2,4-диоддейтеропорфирин IX.

$1.25 \cdot 10^{-3}$ сек. для Pd-дейтеропорфирина IX и $1.27 \cdot 10^{-3}$ сек. для Pd-диоддейтеропорфирина IX. Следует отметить, что для палладиевых комплексов не проявляется и внешний эффект тяжелого атома [8].

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные показывают, что введение атомов галогенов в 2,4-положения пиррольных колец дейтеропорфирина IX приводит к увеличению всех трех вероятностей интеркомбинационных переходов — интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1(r)$, флуоресценции $T_1 \rightarrow S_0(p)$ и интеркомбинационной дегградации $T_1 \rightarrow S_0(q)$; эффект усиливается с увеличением заряда ядра атома галогена. Это означает, что в исследованных соединениях наблюдается внутренний эффект тяжелого атома. Доказательства, что атомы галогенов не усиливают вероятность внутренней конверсии d приведены в работах [1, 2, 8].

Если спин-орбитальные возмущения, вносимые тяжелыми атомами, настолько велики, что можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием в невозмущенной молекуле, то изменения вероятностей интеркомбинационных переходов должны быть пропорциональны квадрату константы спин-орбитального взаимодействия атома галогена. Правильнее сопоставлять не величины типа $\Delta\epsilon$ и ζ^2 , а $(\sqrt{r} - \sqrt{r_0})$ и ζ , но различия невелики. Для исследованных галогенпроизводных дейтеропорфирина и их цинковых комплексов такая пропорциональность не выполняется в отличие от случая галогенпроизводных ТФП [2]. Для цинковых ком-

² Недавно в работе [9] обнаружена чрезвычайно слабая флуоресценция палладиевых комплексов ($\rho \sim 10^{-4}$).

плексов иод-бром-производных соответствующие отношения для p , q и r равны соответственно 5.5, 4.0 и 3.2, тогда как $\zeta_J/\zeta_{Br}=2.1$. Вероятно, это обусловлено перераспределением электронной плотности в макроцикле при замене атомов брома атомами иода.

В исследованном случае, как и в случае галогенпроизводных ТФП, возрастание вероятности флюоресцентного перехода p связано с увеличением в спектре флюоресценции интенсивности вибронных переходов. Это показывает, что увеличение вероятности p обусловлено эффектами 2-го порядка, связанными с электронно-колебательным взаимодействием. Обсуждение возможных механизмов такого взаимодействия проведено в [2], однако в настоящее время неясно, какие колебания (по форме и симметрии) ответственны за усиление вибронных полос флюоресценции. Все же следует отметить, что для галогенпроизводных ТФП в спектре флюоресценции усиливались колебания с частотой ~ 1550 см⁻¹. Отметим, что по данным исследований квазилинейчатых спектров мезозамещенных порфиринов [10] два наиболее интенсивных колебания в этой области частот интерпретированы как колебания метиновых мостиков.

Для галогенпроизводных дейтеропорфирина IX наблюдается несколько иная картина: в спектре флюоресценции усиливаются вибронные переходы с частотами ~ 150 и ~ 750 см⁻¹ (рис. 2). Мы попытались исследовать этот эффект с помощью квазилинейчатых спектров Шполдекого. Однако при 77° К не удалось получить достаточно резких квазилинейчатых спектров флюоресценции, чтобы выполнить детальный вибрационный анализ. Интерпретация этих колебаний по форме затруднительна, хотя не исключено, что колебание с частотой 750 см⁻¹ связано с пиррольным кольцом. На основании данных по квазилинейчатым спектрам металлокомплексов порфина [11], а также результатов поляризационных измерений линий комбинационного рассеяния Fe-протопорфирина IX в гемопротейдах [12], весьма близкого по структуре к дейтеропорфиру IX, это колебание можно отнести к неполносимметричному типу симметрии B_{1g} или B_{2g} (для симметрии D_{4h}). Возможно, что колебание с частотой ~ 150 см⁻¹ является неплоским скелетным колебанием.

Сравнение наших данных с результатами для нафталина [13], где атомы галогенов также присоединены непосредственно к сопряженной системе, показывает, что в расчете на один атом галогена возрастание r приблизительно одинаково, и это же справедливо для q . Однако вероятность излучательного перехода p у дейтеропорфирина возрастает значительно слабее (на два порядка), чем у нафталина. Для галогенпроизводных нафталина внутримолекулярное влияние тяжелого атома на вероятность p проявляется также во втором порядке с участием $S(\sigma\pi^*)$ - или $S(\pi\sigma^*)$ -состояний [14]. (Если предположить такой же механизм для порфиринов, то значительно более слабое влияние атомов галогенов на вероятность p может быть связано со значительно большей разностью энергий между $S(\sigma\pi^*)$ -, $S(\pi\sigma^*)$ - и $S_1(\pi\pi^*)$ - и $T_1(\pi\pi^*)$ -уровнями порфиринового кольца.

Таким образом, полученные данные показывают, что во внутреннем эффекте тяжелого атома в случае порфиринов существенную роль играют электронно-колебательные взаимодействия. Поскольку аналогичная картина наблюдается и для ароматических соединений, то, по-видимому, можно сделать вывод, что этот механизм является достаточно универсальным, и должен учитываться при рассмотрении плоских молекулярных систем с атомами галогенов. Несомненно, что такие эффекты представляют значительный интерес и требуют дальнейшего углубленного изучения.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. И. Широкову и Т. И. Веселовой за флуорометрические измерения.

Литература

- [1] А. Т. Градюшко, Д. Т. Кожич, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Ж. прикл. спект., 12, 1121, 1970.

- [2] К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, А. Т. Градюшко, Д. Т. Кожич. *Опт. и спектр.*, *33*, 871, 1972.
- [3] W. S. Caughey, J. O. Alben, W. Y. Fujimoto, J. L. York. *J. Org. Chem.*, *31*, 2631, 1966.
- [4] A. Treibs. *Naturwissenschaften*, *39*, 281, 1952.
- [5] D. Adler, F. R. Longo, F. Камрас, J. Kim. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *32*, 2443, 1970.
- [6] А. Т. Градюшко, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. *Photochem. Photobiol.* *11*, 387, 1970.
- [7] А. Т. Градюшко, М. П. Цвирко. *Опт. и спектр.*, *31*, 548, 1971.
- [8] А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. *ДАН СССР*, *182*, 64, 1968.
- [9] J. V. Callis, M. Gouterman, J. M. Jones, V. H. Henderson. *J. Mol. Spectr.*, *39*, 410, 1971.
- [10] К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман, Г. А. Загуста. *Ж. прикл. спектр.*, *14*, 1055, 1971.
- [11] А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев. *Биофизика*, *14*, 827, 1969.
- [12] T. J. Spiro, T. C. Strekas. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, *69*, 2622, 1972.
- [13] В. Л. Ермолаев. *Усп. физ. наук*, *80*, 3, 1963.
- [14] S. K. Lower, M. A. El-Sayed. *Chem. Rev.*, *66*, 199, 1966; С. Лоуэр, М. Эль-Сайед. *Усп. физ. наук*, *94*, 289, 1968.

Поступило в Редакцию 27 июня 1973 г.