

ЛАЗЕРНЫЙ ФОТОЛИЗ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ
С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. М. Джагаров, Г. П. Гуринович и А. М. Симонов

Методом лазерного фотолиза обнаружено поглощение с метастабильного фосфоресцентного состояния в комплексах мезопорфирина с ионами Cu(II) и Pd(II). В случае комплексов мезопорфирина с Ag(II), Ni(II), Co(III) было зарегистрировано просветление полос поглощения с основного состояния, но при этом не было обнаружено поглощение с метастабильного фосфоресцентного состояния. На основании приведенных данных и литературных данных по фосфоресценции обсуждены пути дезактивации энергии возбуждения в комплексах порфиринов с ионами переходных металлов.

Сравнение свойств, присущих металлокомплексам с порфиринами и с другими органическими лигандами, необходимо для понимания роли указанных соединений в биологических системах. Известно, например, что в ряде подобных соединений хелатированный ион выполняет защитные функции по отношению к лигандам в фотохимическом и радиационном смысле. Исследования комплексов порфиринов с ионами металлов представляются весьма важными также для понимания механизма «возмущающего» действия тяжелых и парамагнитных атомов на внутримолекулярные релаксационные, излучательные и безызлучательные процессы. Все эти фотофизические и биофотохимические вопросы неразрывно связаны с фундаментальной проблемой молекулярной люминесценции — выяснением путей дезактивации электронной энергии возбуждения.

В работах [1-4] было проведено детальное экспериментальное исследование внутримолекулярной энергетики молекул хлорофиллов, свободных порфиринов и некоторых комплексов с ионами металлов, содержащих заполненные *d*-оболочки, и показано, что в соединениях такого рода безызлучательная дезактивация электронной энергии низшего синглетного возбужденного состояния осуществляется в основном через триплетное состояние. Представляет значительный интерес распространить исследования на комплексы порфиринов с ионами переходных металлов, содержащих незаполненные *d*-оболочки. Экспериментальное исследование этих комплексов существенно затруднено отсутствием в них флуоресценции, а в большинстве комплексов и фосфоресценции. В этой ситуации данные по триплет-триплетному поглощению приобретают особую ценность, но все попытки зарегистрировать это поглощение с помощью импульсного фотолиза с временным разрешением 10^{-4} — 10^{-5} сек. были безуспешными [5, 6]. Предположив, что эти отрицательные результаты объясняются коротким временем жизни молекул в триплетном состоянии в результате «возмущающего» действия центрального иона металла, в работе [7] мы применили метод лазерного фотолиза со значительно улучшенным временным разрешением. В результате для комплекса порфирина с медью удалось зарегистрировать поглощение с метастабильного фосфоресцентного состояния. В дальнейшем в работе [4] было показано, что безызлучательная дезактивация флуоресцентного состояния в комплексе порфирина с медью осуществляется в основном через фосфоресцентное состояние.

В общем случае, вопрос о природе (мультиплетности) электронных состояний в металлопорфиринах значительно сложнее. Как показали авторы работы [8], в комплексах порфиринов с ионами, содержащими один неспаренный *d*-электрон, например Co (II) и Cu (II), взаимодействие этого электрона с π -электронами органической части комплекса приводит к образованию дублетных («сингдублетных») состояний вместо синглетных и дублетных («тридублетных») и кватерных состояний вместо обычных триплетных. В ряде высокоспиновых комплексов могут реализовываться и другие сложные случаи. В дальнейшем, чтобы не обсуждать в каждом конкретном комплексе мультиплетность электронных состояний, мы обозначим основное состояние *N*, состояние, ответственное за флуоресценцию *F*, и метастабильное состояние *M*. Соответственно будет идти речь о поглощении с основного и метастабильного состояний.

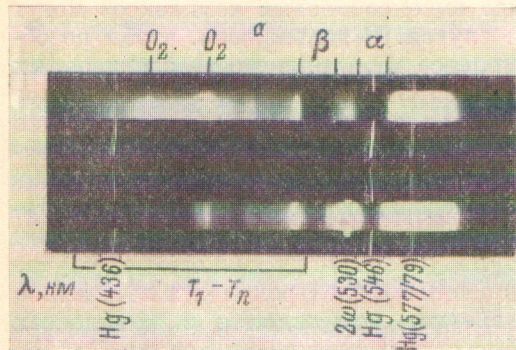
Настоящая работа посвящена исследованию поглощения с метастабильного состояния *M* — триплет-триплетного для комплексов с ионами со спаренными электронами и «тридублет-тридублетного» в случае комплексов с ионами с одним неспаренным *d*-электроном — и выяснению путей дезактивации электронной энергии возбуждения в комплексах мезопорфирина IX диметилловый эфир с двухвалентными ионами Cu (II), Ag (II), Ni (II), Pd (II) и трехвалентным ионом Co (III), сокращенно Cu-мезо, Ag-мезо и т. д. Данные настоящей работы для Cu-мезо полностью аналогичны ранее опубликованным в [7] и служат для сравнения.

Экспериментальная часть

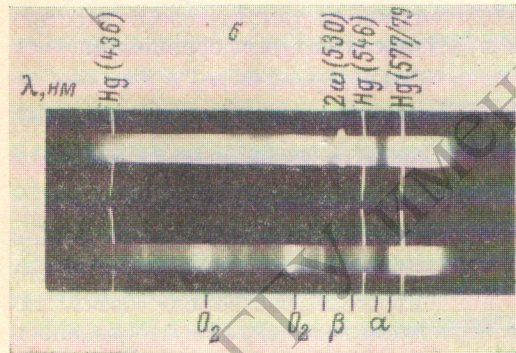
Все указанные соединения были синтезированы и дополнительно очищены хроматографически по методикам, близким к описанным в литературе [9, 10]. Измерения проводились при комнатной температуре в толуоле как в обескислороженных, так и в находящихся в контакте с воздухом растворах. Типичные концентрации растворов составляли $(4 \div 9) \cdot 10^{-5}$ М/л. Фотовозбуждение исследуемых молекул осуществлялось второй гармоникой ($\lambda = 530$ нм) неодимового лазера. Длительность импульса составляла ≈ 40 нсек. Измерения проводились при плотностях мощности излучения $8 \div 20$ Мвт/см². В установке предусмотрена как фотографическая регистрация спектральных изменений, так и проведение фотоэлектрическим способом временных измерений. При фотографическом варианте установки в качестве зондирующего источника света использовалось излучение оптического пробоя в кислороде. Для получения пробоя часть излучения основной частоты лазера ответвлялась стеклянной пластинкой и дополнительно усиливалась. Такая схема установки обеспечивала синхронизацию зондирующего и возбуждающего света. Длительность искры, возникающей с небольшой задержкой (≈ 15 нсек.) относительно начала импульса лазера, составляла ≈ 40 нсек. Излучение искры, прошедшее через кювету с исследуемым фотовозбужденным раствором, регистрировалось фотографически на пленку (тип РФ-3) с помощью стеклянного спектрографа ИСП-51. Кроме того, фотографировался также спектр излучения, прошедшего через ту же кювету с раствором, но уже в отсутствие лазерного возбуждения. Следует отметить, что излучение искры обладает широким сплошным спектром, на фоне которого, однако, наблюдаются линии, наиболее интенсивные из которых обозначены O_2 на приведенных спектрограммах. Но так как спектры поглощения с метастабильного состояния имеют широкие полосы, то последнее обстоятельство существенно не влияет на результаты измерений. Измерения времени жизни молекул в *M*-состоянии осуществлялись по релаксации поглощения с метастабильного состояния специальной фотоэлектрической приставкой (ФЭУ-51) к спектрографу и осциллографом С1-17. Установка позволяла уверенно наблюдать процессы с минимальной длительностью 80 нсек. Подробное описание установки приведено в работах [11, 12].

Полученные нами результаты разделяются на две группы. Для комплексов Cu-мезо и Pd-мезо было зарегистрировано просветление полос поглощения α и β , вызванное обеднением основного состояния N , а также поглощение с метастабильного состояния в спектральной области между

полосами α и β и полосой Sore.¹ Результаты для Pd-мезо приведены на рисунке, а.



На верхней спектрограмме, полученной при прохождении через исследуемый раствор только излучения искры, видны α и β полосы основного поглощения. Нижняя спектрограмма соответствует случаю, когда раствор подвергался лазерному фотовозбуждению. На спектрограмме видно рассеянное излучение 2-й гармоники ($\lambda=530$ нм, 2ω).



Триплет-триплетное поглощение в комплексе мезопорфирина с двухвалентным ионом палладия (а) и просветление спектра поглощения с основного состояния в комплексе мезопорфирина с двухвалентным ионом серебра (б).

В результате фотовозбуждения наблюдается просветление полос α и β , а также новое поглощение — поглощение с метастабильного уровня, триплетного в случае комплекса Pd-мезо. Спектрограмма для Cu-мезо имеет аналогичный вид и в статье не приводится. Продвижение исследований в красную область спектра было ограничено главным образом очень слабым поглощением с метастабильного состояния, а также чувствительностью пленки. Следует отметить диффузный характер этих спектров с неявно выраженным максимумом, истинное положение которого маскируется сильным перекрыванием

с интенсивной полосой Sore. Времена жизни τ молекул Cu-мезо и Pd-мезо в метастабильном состоянии составляли в необескислороженных растворах соответственно 150 ± 50 и 250 ± 50 нсек. Удаление кислорода не влияло на пределах экспериментальной точности на τ в случае Cu-мезо. Для Pd-мезо $\tau = 80 \div 90$ мксек. в обескислороженных растворах.

Совершенно иная картина наблюдалась при изучении комплексов с ионами Co (III), Ni (II), Ag (II). Для этих соединений не было зарегистрировано поглощение с метастабильного уровня, в то же время наблюдалось просветление всего спектра поглощения с основного состояния, даже в спектральной области между полосами Sore и β , где поглощение с основного состояния слабо и обычно расположен спектр поглощения метастабильного состояния у порфиринов. На рисунке б, приведены спектры для Ag-мезо. На нижней спектрограмме, снятой в отсутствие лазерного фотовозбуждения, видны полосы α и β . Из рассмотрения верхней спектрограммы следует, что при лазерном фотовозбуждении проис-

¹ Полосы α и β (обозначения [10]) соответствуют одному электронному переходу ($N \rightarrow F$).

ходит просветление всего спектра поглощения с основного состояния. Аналогичный вид имели спектрограммы в случае Ni-мезо и Co-мезо. Длительность просветления не удалось измерить. Это указывает на то, что длительность этого процесса короче 80—90 нсек. и представляет, по-видимому, величину порядка длительности моноимпульса.

Полученные результаты невозможно объяснить резким смещением уровней либо «катастрофическим» падением сил осциллятора переходов из состояния M , так как влияние центрального иона на π -электронную систему порфиринового макроцикла не очень велико. Во всяком случае спектры поглощения с основного состояния в металлокомплексах порфиринов отличаются лишь небольшими смещениями спектральных полос и изменением интенсивностей главным образом β полосы [13].

Все обсуждаемые комплексы с пятью различными металлами объединяет один общий экспериментальный факт — отсутствие флуоресценции, что непосредственно указывает на наличие эффективной безызлучательной дезактивации энергии флуоресцентного состояния F . В случае Cu- и Pd-мезо безызлучательная дезактивация F -состояния осуществляется конверсией в фосфоресцентное состояние, триплетное в случае Pd-комплекса и «трипдублетное» в случае Cu-комплексов. В пользу такого «канала» дезактивации говорят высокие квантовые выходы конверсии в фосфоресцентное состояние γ [14] и фосфоресценции [14]. Для палладиевых комплексов мы не производили абсолютных измерений квантовых выходов γ , так как в процессе работы нам стали известны значения $\gamma=0.7$ [15] и $\gamma=1.0$ [14]. Согласие этих данных достаточно хорошее, если учесть реально достижимую точность. Полученные нами при одинаковых условиях возбуждения и наблюдения значения оптических плотностей поглощения с метастабильного состояния Pd-комплексов при сравнении с данными для Cu-комплексов также косвенно подтверждают значительный квантовый выход γ .

Для комплексов с ионами Ag, Ni, Co, помимо отсутствия поглощения с метастабильного состояния, характерно также отсутствие заметной фосфоресценции [14, 17], что при регистрируемом просветлении полос поглощения с основного состояния прямо указывает, что в этих трех комплексах дезактивация состояния F осуществляется другим путем, чем конверсия в метастабильное состояние. Очевидно, что в отдельности ни внутримолекулярный эффект «тяжелого атома», ни магнитные свойства, ни электронная конфигурация не могут даже качественно объяснить правила, которым подчиняется молекулярная люминесценция в исследованных пяти соединениях. Действительно, достаточно сравнить люминесцентные характеристики следующих пар комплексов: диамагнитные комплексы мезопорфирина с Ni ($Z=28$, электронная конфигурация d^8) и с Pd ($Z=46$, d^8), парамагнитные комплексы с Cu ($Z=29$, d^8) и Ag ($Z=47$, d^9). Далее в близких по значению Z комплексах с Cu, Ni, Co ($Z=27$, d^6) практически отсутствует флуоресценция, в то время как комплекс с Zn ($Z=30$, d^{10}) заметно флуоресцирует [3]. Число подобных противоречивых примеров можно продолжить (см., например, [8, 16]).

Таким образом, причины эффективной безызлучательной дезактивации молекул в состоянии F , приводящей практически к отсутствию флуоресценции, в обсуждаемых комплексах различные.

1. В случае Cu-мезо за резкое увеличение эффективности безызлучательной дезактивации «ответствен» неспаренный d -электрон, приводящий к образованию «сингдублетных» и «трипдублетных» состояний, характеризующихся значением спина равным 2. В результате этого безызлучательный переход в фосфоресцентное состояние больше не запрещен по спину [8]. Не исключается и влияние магнитного поля иона, но отсутствие данных по поглощению с уровня M для других парамагнитных комплексов (например, для Ag-мезо) затрудняет анализ.

2. В случае Pd-комплекса к резкому увеличению вероятности безызлучательной конверсии приводит взаимодействие d -электронов с π -электронами кольца (d - π -связь), так как в этом случае «эффект внутреннего

тяжелого атома» не может объяснить отсутствие флуоресценции у Pd-комплекса и наличие таковой у комплекса с ионом Cd (II) ($Z=48$), содержащим заполненную d -оболочку [17].

3. В комплексах с Ag (II), Co (III), Ni (II) возможны следующие дезактивационные пути энергии F -состояния: происходит внутримолекулярная миграция энергии или на низколежащие d -уровни ионов или на d - π (или π - d)-уровни, соответствующие внутримолекулярному переносу заряда.

Дальнейшее детальное исследование внутримолекулярной энергетики комплексов порфиринов с ионами переходных металлов затруднено отсутствием общей теории влияния поля лиганда — порфирина на d -уровни ионов (см., однако, [8]). Отсутствуют в настоящее время также надежные экспериментальные данные по обнаружению d - d - или d - π - (π - d)-полос поглощения, что, по-видимому, объясняется перекрытием с интенсивными π - π^* -полосами. Не обнаружена в обсуждаемых комплексах ни d - d -люминесценция, ни люминесценция, которую можно было бы приписать испусканию с d - π (или π - d)-уровня. Не исключено, что поиск такой люминесценции надо распространить в длинноволновую область ($\leq 10\ 000$ см $^{-1}$). Однако нам представляется, что дальнейшая дезактивация энергии столь низколежащих уровней осуществляется безызлучательным путем, особенно если миграция энергии осуществляется на d -уровни, ввиду того d -электроны слабо экранированы (по сравнению с f -электронами).

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить С. А. Воробьева и В. Б. Коловского за помощь при проведении измерений, А. Л. Позяка и Г. А. Абакумова за полезные дискуссии.

Литература

- [1] П. I. Bowers, G. Porter, Proc. Roy. Soc., 296A, 435, 1967.
- [2] А. Т. Градюшков, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 636, 1970.
- [3] Б. М. Джагаров. Опт. и спектр., 28, 66, 1970.
- [4] Б. М. Джагаров. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1093, 1972.
- [5] А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Е. Б. Любомудров, О. Д. Дмитриевский и П. Э. Сущинский. Опт. и спектр., 1, 456, 1956.
- [6] Z. Rakkarinen, H. Linschitz. J. Am. Chem. Soc., 82, 2407, 1960.
- [7] Б. М. Джагаров, Ю. И. Козлов, А. П. Симонов, Г. П. Гуринович. Опт. и спектр., 32, 838, 1972.
- [8] R. I. Ake, M. Gouterman. Theoret. chim. Acta (Bern), 15, 20, 1969.
- [9] G. D. Dorough, J. R. Miller, F. M. Huennekens. J. Amer. Chem. Soc., 73, 4315, 1951.
- [10] J. E. Falk. Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam, 1964.
- [11] Г. А. Абакумов, А. П. Симонов, А. А. Трушанов, Д. Н. Шигорин. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1292, 1970.
- [12] Г. А. Абакумов. Автореф. канд. дисс., МГУ, 1971.
- [13] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Изд. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [14] J. Callis, M. Gouterman, Y. M. Jones, B. H. Henderson, J. Mol. Spectr., 39, 410, 1972.
- [15] М. П. Цвирков, В. В. Сапунов. Матер. II Республик. конф. молодых ученых по физике, Минск, 1971.
- [16] R. S. Becker, J. B. Allison. J. Phys. Chem., 67, 2662, 1963.
- [17] P. G. Seybold, M. Gouterman, J. Mol. Spectr., 31, 1, 1969.

Поступило в Редакцию 9 ноября 1972 г.