

## ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ ПОРФИРИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЛЕГКИМИ МЕТАЛЛАМИ

*М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев,  
А. Т. Градюшко и С. С. Дворников*

С применением фосфороскопической техники при 77° К для порфина, октаметилпорфина, октаэтилпорфина, этиопорфина I, мезопорфина IX, протопорфина IX и ряда их комплексов с магнием и алюминием измерены скорректированные спектры фосфоресценции, квантовый выход и длительность фосфоресценции. Квантовый выход фосфоресценции составляет величину  $1 \div 7 \cdot 10^{-4}$  для свободных оснований и  $6 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-3}$  для магниевых комплексов и зависит как от растворителя, так и от структуры макроцикла. Рассчитаны вероятности излучательных и безызлучательных переходов, определяющих дезактивацию нижнего триплетного состояния. Обсуждается зависимость этих вероятностей от структуры молекулы и среды.

Уже в первых работах, посвященных исследованию свойств триплетных состояний соединений ряда порфина [1-3], было установлено, что заметной фосфоресценцией обладают лишь металлопорфирины. Для металлов с заполненной *d*-оболочкой относительный выход фосфоресценции возрастает с увеличением атомного номера металла, что связано с усилением спин-орбитального взаимодействия в комплексе [4, 5]. Вместе с тем для комплексов переходных металлов наблюдается сложная и до настоящего времени не понятая зависимость спектрально-люминесцентных свойств от природы металла. Для решения вопроса о механизме интеркомбинационных переходов и объяснения фотофизических свойств тетрапиррольных пигментов значительный интерес представляют данные по фосфоресценции свободных оснований порфиринов и их комплексов с легкими металлами.

Имеющиеся в литературе немногочисленные сведения по фосфоресценции свободных оснований порфиринов получены с помощью спектрофотографических методик, имеют качественный характер и, как показано нами с помощью внешнего эффекта тяжелого атома [6], содержат ошибки.

В связи с этим нами было предпринято исследование фосфоресценции этих объектов с применением высокочувствительной спектрометрической аппаратуры с целью получения данных о скорректированных спектрах фосфоресценции, квантовых выходах и длительности свечения, а также о спектрах возбуждения. Первые результаты этого исследования опубликованы в [7] (этиопорфин I и его комплексы с магнием и алюминием).

### Методика эксперимента

Измерение спектров и квантовых выходов люминесценции производилось на светосильном спектрофлуориметре собственной конструкции с автоматической регистрацией спектров. Источником возбуждающего света служила ксеноновая лампа ДКсШ-1000, питаемая от стабилизированного выпрямителя 20-ВС-60. Возбуждающий свет проходил через монохроматор с плоской решеткой 1200 штр./мм, собранный по схеме Фасти (дисперсия 16 Å/мм в первом порядке, относительное отверстие 1:3)

и фокусировался конденсором на кювете с веществом. Между монохроматором и конденсором располагался первый диск флюороскопа; световой поток люминесценции модулировался вторым диском с частотой 400 гц и, пройдя через монохроматор, аналогичный монохроматору на возбуждении, попадал на фотоумножитель (ФЭУ-79, ФЭУ-62 или ФЭУ-83). Фототок ФЭУ усиливался селективным узкополосным усилителем У2-6 и через синхродетектор КЗ-2 сигнал подавался на самопишущий потенциометр ЭПП-09М.

Конструкция флюороскопа принципиально не отличается от описанной Паркером [8]. Вращение дисков осуществляется отдельными моторами Г-314, питаемыми от сети переменного тока. Диски имеют по восемь отверстий.

Квантовый выход флюоресценции определялся относительно выхода флюоресценции того же соединения при 77° К путем сравнения площадей под спектрами флюоресценции и флюоресценции с учетом коэффициента флюориметра. Из-за слабости свечения спектральная ширина щели при записи спектров составляла 1.5—2 нм, что не позволило полностью разрешить колебательную структуру спектров в н-октате.

При кинетических исследованиях флюоресценции возбуждение осуществлялось импульсной лампой ИСП-100-3 ( $E=40$  дж,  $\tau_{1/2}=20$  мксек.) через стеклянный светофильтр СЗС-22. Регистрация производилась с помощью монохроматора, ФЭУ-79 и осциллографа Дуоскоп ЕО/130.

Все измерения были проведены в кварцевом сосуде Дьюара и в кварцевых кюветах.

### Результаты

Благодаря применению флюороскопической техники и высокой чувствительности спектрофотометрической установки нам удалось при 77° К обнаружить флюоресценцию порфина, алкилзамещенных порфиринов, мезопорфина IX, протопорфина IX и ряда магниевых комплексов порфиринов. Были измерены спектры флюоресценции этих соединений, определены выходы и длительности флюоресценции.

Спектры флюоресценции представлены на рис. 1—5, данные по выходам и  $\tau$  флюоресценции приведены в таблице. Как видно из рисунков и таблицы, спектры, выход и длительность флюоресценции заметно зависят от природы растворителя. Следует отметить, что исследование таких сверхслабых свечений ставит повышенные требования к чистоте препаратов и требует строгого доказательства природы свечения. Нам неоднократно приходилось проводить очистку препаратов свободных оснований порфиринов от следовых количеств примесей металлокомплексов, обнаруживаемых по длительному послесвечению, хотя наличие примесей не обнаружилось даже в квазилинейчатых спектрах поглощения и флюоресценции.

Для доказательств того, что регистрируемые свечения действительно являются флюоресценцией исследуемых объектов, были измерены спектры возбуждения флюоресценции и флюоресценции.

Поскольку в спектрах флюоресценции имеются несколько четко выраженных полос, то спектры возбуждения флюоресценции снимались при регистрации в каждой полосе спектра флюоресценции. Таким образом, было установлено, что для всех исследованных соединений имеет место совпадение спектров возбуждения флюоресценции и всех полос флюоресценции. Спектры возбуждения в свою очередь совпадали со спектрами поглощения при 77° К. Вид спектров возбуждения для этиопорфина I приведен в нашей работе [7].

С помощью этой методики мы легко определяли, как уже отмечалось, имевшиеся в некоторых образцах примеси металлокомплексов порфиринов, которые обычно давали спектры флюоресценции в более коротковолновой области спектра.

Вторым независимым доказательством флюоресцентного характера свечения является длительность свечения. В одной из предыдущих работ [5] мы измерили  $\tau_T$  для ряда свободных оснований порфиринов и их металлокомплексов по  $T-T$ -поглощению. В данной работе нам удалось сделать

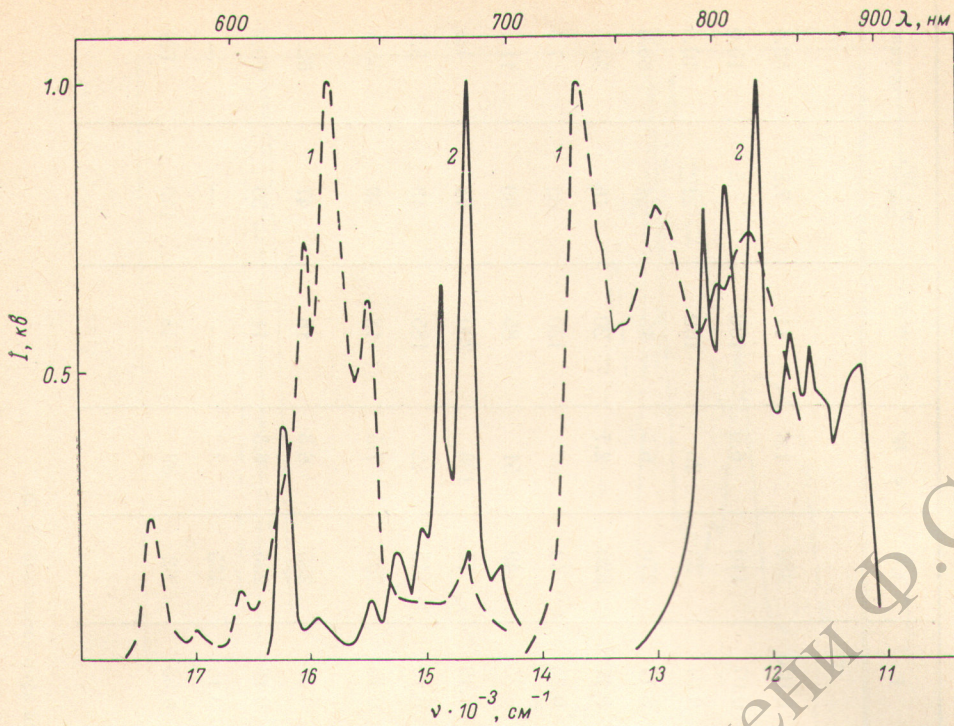


Рис. 1. Спектры люминесценции при 77° К.

1 — Mg-порфин в ЭПА, 2 — порфин в смеси: октан + бензол. Фосфоресценция усилена по отношению к флуоресценции в 210 (1) и 725 раз (2).

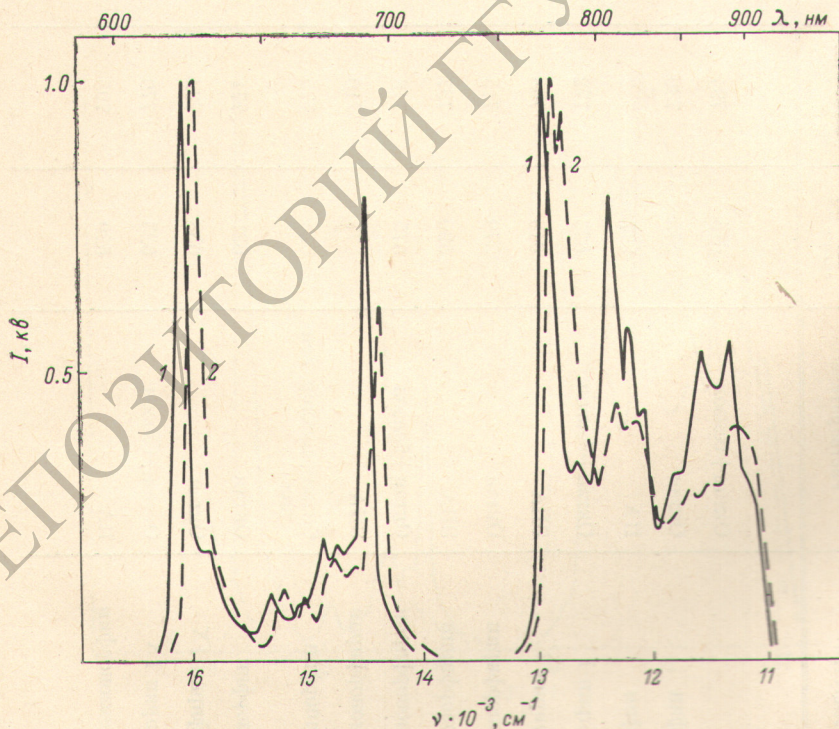


Рис. 2. Спектры люминесценции при 77° К.

1 — октазилпорфин в октане, 2 — октаметилпорфин в октане + дихлорбензоле. Фосфоресценция усилена по отношению к флуоресценции в 650 (1) и 635 раз (2).

Характеристики фосфоресценции порфиринов и металлопорфиринов

Вещество	Растворитель	$\lambda_{0-0}^{фл.}, \text{нм}$	$\lambda_{0-0}^{фосф.}, \text{нм}$	$\Delta E_{S-T}, \text{см}^{-1}$	$\rho$	$\nu_{\text{фл}}$	$\varphi \cdot 10^4$	$\tau_T, \text{мсек.}$	$p \cdot 10^8, \text{сек.}^{-1}$	$q, \text{сек.}^{-1}$
Порфин	Октан+бензол	615	794	3670	0.055	380	1.4	11	7.8	52.6
Mg-порфин	Октан	575	730	3690	0.07	110	6.0	100	6.5	10.0
Mg-порфин	ПА	577	732	3670	0.07	35	20	100	21	10.0
Этиопорфирин I	Октан+бензол	622	772	3120	0.17	270	6.3	15	51	66.6
Этиопорфирин I	ЭПА	618	768	3160	0.17	620	2.7	20	16	50.0
Mg-этиопорфирин	Октан	579	715	3290	0.25	42	60	130	62	7.6
Mg-этиопорфирин	ЭПА	590	737	3380	0.25	49	51	85	80	11.7
AlCl-этиопорфирин	Октан+бензол	575	718	3460	0.19	14	136	230	74	4.2
AlCl-этиопорфирин	ЭПА	577	710	3250	0.19	45	42	185	43	5.4
Октаметилпорфин	Октан+дихлор бензол	625	775	3100	0.15	205	7.5	18	49	55.5
Октаэтилпорфин	Октан	621	771	3130	0.16	255	6.3	16	47	62.5
Протопорфирин IX	Октан	638	792	3050	0.16	255	6.3	11	59	90.9
Мезопорфирин IX	Октан+бензол	623	776	3160	0.15	465	3.2	—	—	—
Mg-тетрабензопорфин	ПА	629	795	3320	0.55	62	89	145	140	6.9

Примечание. ПА — петролейный эфир—этанол (2 : 1); ЭПА — этиловый эфир петролейный эфир—этанол (5 : 5 : 2).

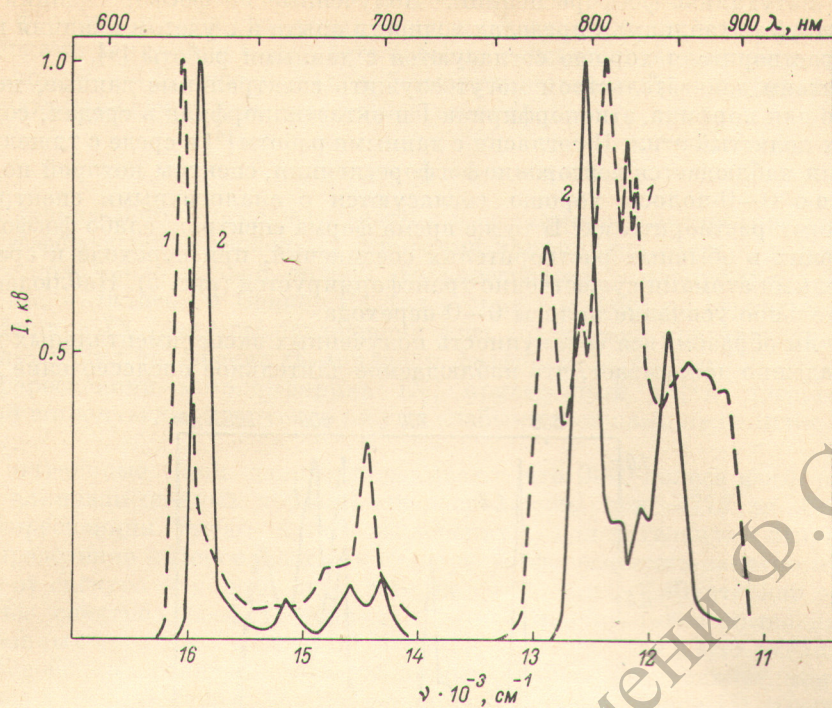


Рис. 3. Спектры люминесценции при 77° К.

1 — мезопорфирин IX в смеси: октан+бензол, 2 — Mg-тетрабензопорфирин в ЭПА. Фосфоресценция усилена по отношению к флуоресценции в 1485 (1) и 110 раз (2).

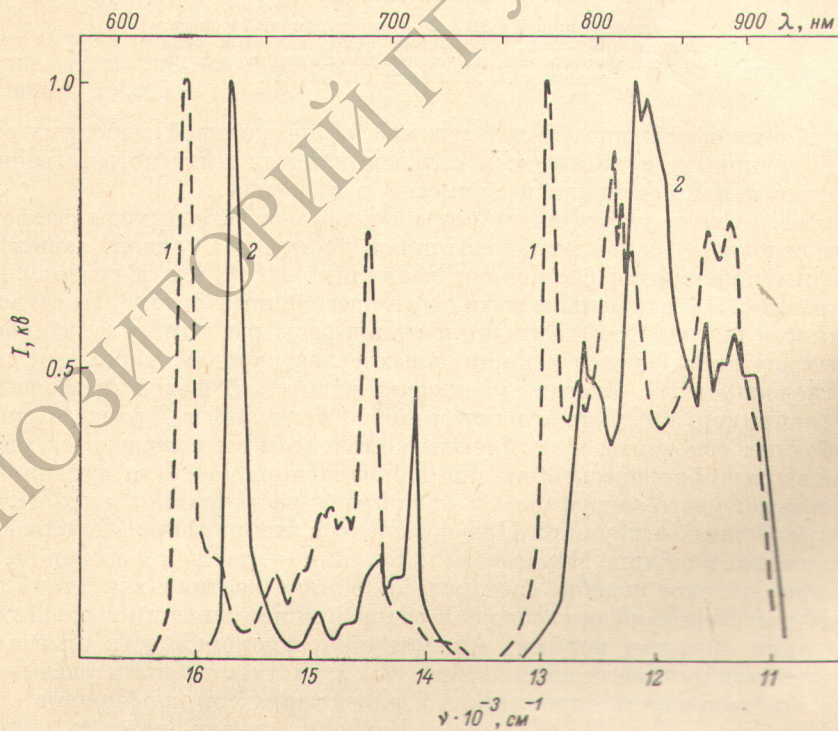


Рис. 4. Спектры люминесценции при 77° К.

1 — этиопорфирин I в смеси: октан+бензол, 2 — протопорфирин IX в октано. Фосфоресценция усилена по отношению к флуоресценции в 820 (1) и 100 раз (2).

это по затуханию флюоресценции. Полученные по флюоресценции результаты (см. таблицу) в пределах точности опыта и с учетом влияния природы растворителя хорошо согласуются с данными работы [5].

Третьим доказательством могут служить спектральные данные, полученные для порфина, этиопорфина I и октаэтилпорфина в средах, содержащих иодистый этил. В согласии с данными работы [6] в среде с тяжелыми атомами наблюдается возгорание флюоресценции, спектры которой по положению 0—0-полосы хорошо согласуются с аналогичными спектрами в обычных растворителях. В то же время форма спектров, слабо флюоресцирующих в обычных растворителях соединений, при переходе к средам с тяжелыми атомами существенно трансформируется (рис. 5). Наблюдается значительное усиление полосы 0—0-перехода.

Таким образом, вся совокупность полученных экспериментальных данных надежно доказывает, что наблюдаемое длительное послесвечение дей-

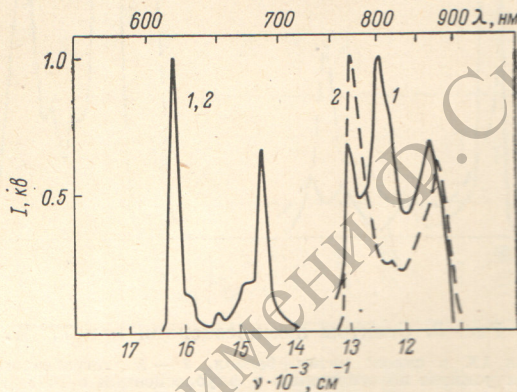


Рис. 5. Спектры люминесценции при 77° К.

1 — этиопорфин I в ЭПА, 2 — этиопорфин I в смеси: петролейный эфир, диэтиловый эфир, иодистый этил 4 : 4 : 1. Флюоресценция усилена по отношению к флюоресценции в 2270 (1) и 112 раз (2).

ствительно является триплет-синглетной флюоресценцией свободных оснований порфиринов и комплексов с легкими металлами соответственно и не связано с люминесценцией примесей в образцах.

Рассмотрение результатов таблицы показывает, что выходы флюоресценции свободных оснований порфиринов достаточно близки, зависят от структуры молекулы и составляют величины  $\sim 10^{-4}$ , что в среднем приблизительно в 300 раз меньше выхода флюоресценции в октане. Имеет место зависимость выхода флюоресценции от природы растворителя. Наибольшие выходы наблюдаются в нормальных углеводородах, переход к спиртово-углеводородным смесям уменьшает квантовый выход флюоресценции  $\varphi$  (например, в случае этиопорфина I более чем в 2 ряда). Переход от свободных оснований к магниевым комплексам сопровождается увеличением выхода флюоресценции примерно на порядок. Для металлокомплексов имеет место зависимость  $\varphi$  от природы растворителя, аналогичная случаю свободных оснований. Для комплексов этиопорфина с близкими по положению в таблице Менделеева металлами — магнием и алюминием — характерно близкое подобие спектрально-люминесцентных характеристик.

В ряду исследованных свободных оснований наименьшим выходом флюоресценции обладает порфин. Аналогичная закономерность отмечалась нами ранее для цинковых комплексов [5]. Результаты таблицы указывают, что эта закономерность справедлива и для комплексов порфиринов с Mg. Выход флюоресценции Mg-порфина в спиртовых средах оказался на порядок меньшим, чем для Mg-этиопорфина, что находится в количественном согласии с данными для цинковых комплексов в аналогичных условиях [5].

В работах [9, 10] было показано, что деградация энергий электронного возбуждения состояния  $S_1$  как в случае порфиринов, так и их металлоком-

плексов осуществляется через триплетное состояние. Измерения выходов и  $\tau$  флуоресценции свободных оснований порфиринов и их комплексов с легкими металлами позволяют поэтому рассчитать вероятности излучательного  $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода ( $p$ ) и безызлучательного  $T_1 \sim S_0$ -перехода ( $q$ ). Результаты расчета представлены в таблице.

### Обсуждение

Сравним полученные результаты с имеющимися в литературе данными по флуоресценции свободных оснований порфиринов. Беккер и Каша [2] дают положение первой полосы флуоресценции этиопорфирина II при 806 нм, а Эллисон и Беккер [3] для весьма близкого по структуре мезопорфирина IX (спектры поглощения этих соединений практически неразличимы) дают положение 0—0-полосы флуоресценции при 750 нм. Спектр флуоресценции мезопорфирина IX, приведенный в [3], представляет собой широкую диффузную полосу со слабыми намеками на наличие структуры.

Полученные нами данные показывают, что 0—0-полоса флуоресценции алкилзамещенных порфиринов расположена при  $\sim 775$  нм. Спектры флуоресценции имеют четко выраженную колебательную структуру. Распределение интенсивностей в спектре флуоресценции заметно отличается от спектра флуоресценции того же соединения. Характерной особенностью спектров флуоресценции является значительная интенсивность вибронных переходов с частотой около  $550 \text{ см}^{-1}$ , так что у всех исследованных свободных оснований эти вибронные полосы интенсивнее, чем 0—0-полоса в стеклах типа ЭПА. Возможно, что Беккер и Каша [2] зарегистрировали для этиопорфирина II лишь вибронную полосу флуоресценции. Согласно нашим данным, для этиопорфирина I в спиртовых стеклах указанная вибронная полоса расположена при 802 нм и в два раза более интенсивна, чем 0—0-переход (рис. 5). Следует отметить, что в нормальных углеводородах 0—0-полоса более интенсивна, что объясняется меньшей полушириной.

Синглет-триплетный интервал для свободных оснований порфиринов, имеющих точечную симметрию  $D_{2h}$ , весьма близок к интервалу для комплексов с Mg и другими металлами [3], имеющих точечную симметрию  $D_{4h}$  и составляет около  $3100 \text{ см}^{-1}$  для алкилзамещенных порфиринов и  $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$  для незамещенного порфина. Последняя величина близка к  $S_1-T_1$ -интервалу у металлокомплексов тетрафенилпорфина [5], который также не имеет никаких заместителей в  $\beta$ -положениях пиррольных колец. Полученные данные показывают, что замещение по пиррольным кольцам существенно уменьшает  $S_1-T_1$ -интервал в молекулах порфиринов. Возможно, что это связано с тем, что для алкилзамещенных порфиринов нижнему состоянию  $T_1$  соответствует конфигурация  $^3(1a_{1u}4e_g)$ , в то время как для порфина и тетрафенилпорфина —  $^3(3a_{2u}4e_g)$ . Эти факты необходимо учитывать при квантовохимических расчетах порфиринов. Следует отметить, что при квантовохимических расчетах завышается величина  $S_1-T_1$ -интервала для свободных оснований. Согласно [11], для порфинового кольца симметрии  $D_{2h}$  интервал составляет  $5250 \text{ см}^{-1}$ , в то время как для порфинового кольца симметрии  $D_{4h}$  расчет [11] дает  $\Delta E_{ST} 3950 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с экспериментальным значением для Mg-порфина ( $3670 \text{ см}^{-1}$ ). Установленное нами экспериментально сохранение  $S_1-T_1$ -интервала при замене атома металла в центре порфинового кольца двумя протонами требует теоретического объяснения.

Как видно из рис. 1—5, для всех исследованных свободных оснований спектры флуоресценции и флуоресценции существенно различаются по колебательной структуре. Рассмотрим спектры в н.-октате, для которых при спектральной ширине щели  $1.5 \div 2$  нм получено частичное разрешение вибронных полос. Спектры флуоресценции всех алкилзамещенных по  $\beta$ -положениям порфиринов подобны друг другу и отличаются от спектров флуоресценции повышенной интенсивностью вибронных полос с частотами

500–700 см<sup>-1</sup>. Спектры флуоресценции порфина отличаются от спектров алкилзамещенных соединений. Для порфина характерна повышенная активность колебаний в интервале 160–700 см<sup>-1</sup>, а также слабость колебаний с частотами 1500–1600 см<sup>-1</sup>, наиболее интенсивных в спектре флуоресценции.

Можно утверждать, что механизмы проявления колебаний в переходах  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  существенно различаются. Как в первом, так и во втором случае для порфиринов, по-видимому, существенны процессы электронно-колебательного взаимодействия. В случае флуоресценции свободных оснований излучательный переход, по-видимому, реализуется благодаря эффектам второго порядка (спин-орбитального и электронно-колебательного взаимодействия). (Об этом свидетельствует сравнительная слабость 0–0-полосы флуоресценции по отношению к вибранным полосам). Однако конкретные механизмы такого взаимодействия для порфиринов в настоящее время неясны. Выше отмечалось, что для порфина и  $\beta$ -алкилпорфиринов предполагаются различные типы конфигураций, соответствующего нижнему триплетному состоянию. Если это верно, то различие в типе конфигураций может оказаться существенным для реализации конкретных механизмов проявления колебаний в спектрах флуоресценции этих молекул и объяснить наблюдающуюся спектральную картину. В этой связи чрезвычайно полезную информацию могут дать измерения степени поляризации по спектру флуоресценции, однако исследования поляризационных спектров столь слабых свечений в ближней ИК области спектра представляет значительные экспериментальные трудности.

Переход от свободных оснований порфиринов к комплексам с Mg не только увеличивает выход свечения, но и усиливает 0–0-полосу флуоресценции. Усиление 0–0-перехода столь существенно, что различия в колебательной структуре спектров флуоресценции комплексов различных порфиринов с Mg стираются.

Таким образом, в комплексах порфиринов с магнием, а также с алюминием имеет место слабый внутренний эффект тяжелого атома ( $Z_{Mg}=12$ ,  $Z_{Al}=13$ ), проявляющийся в 1-м порядке теории возмущений (возрастает матричный элемент  $\langle S_1 | H_{\text{эб}} | T_1 \rangle$ ). Однако эффект настолько слаб, что интегральная вероятность  $p$ , определяющая выход флуоресценции, практически не изменяется при введении металла (Mg или Al).

Вибронные переходы в спектрах флуоресценции свободных оснований более интенсивны, чем у металлокомплексов. Поскольку интенсивность 0–0-перехода мала, это, по-видимому, означает существенную роль спин-вибранных эффектов второго порядка.

Существенным отличием электронной структуры молекул свободных оснований порфиринов от металлокомплексов является присутствие неподеленных пар электронов у третичных атомов азота (у металлокомплексов эти пары электронов участвуют в связывании металла). Следовательно, у свободных оснований имеются возбужденные состояния типа ( $n$ ,  $\pi^*$ ), которые, впрочем, экспериментально не наблюдались, так как они замаскированы в системе полос  $\pi$ – $\pi^*$ -поглощения. Мы предполагаем, что именно ( $n$ ,  $\pi^*$ )-состояния примешиваются в  $T_1$ -состояние при колебательных возмущениях, давая вибранные переходы в спектре флуоресценции. Такая точка зрения объясняет ослабление вибронной структуры при введении атома металла и, кроме того, еще два экспериментальных факта. Во-первых, вероятность  $p$  у безметалльного этиопорфина уменьшается при наличии в растворителе полярных компонентов (см. таблицу). Это можно связать с «синим смещением»  $n$ – $\pi^*$ -переходов. Во-вторых, время жизни состояния  $T_1$ , как видно из таблицы, у свободных оснований на порядок короче, чем у комплексов с легкими металлами, и это обусловлено уменьшением вероятности безызлучательной интеркомбинационной дегградации  $q$  у металлокомплексов. В теоретических выражениях для вероятностей безызлучательных интеркомбинационных переходов содержатся члены, аналогичные матричным элементам второго порядка в выражениях для вероятностей излучательных интеркомбинационных переходов [11].



Поэтому сокращение  $\tau_T$  у свободных оснований можно также объяснить возмущающим влиянием ( $n, \pi^*$ )-уровней.

Естественное время жизни уровня  $T_1$  у порфина равно 130 сек., у алкилированных порфиринов около 20 сек., т. е. имеют значения, близкие к наблюдаемым у ароматических углеводородов, где возмущающую роль играют ( $\sigma, \pi^*$ )-состояния [12]. Если верна предложенная точка зрения о возмущающем влиянии ( $n, \pi^*$ )-состояний на интеркомбинационные переходы в молекулах порфиринов, то это, по-видимому, означает, что ( $n, \pi^*$ )-уровни порфиринового кольца симметрии  $D_{2h}$  расположены довольно высоко.

#### Литература

- [1] M. Calvin, G. D. Dorough. J. Am. Chem. Soc., 70, 699, 1948.
- [2] R. S. Vesker, M. Kasha. J. Am. Chem. Soc., 77, 3669, 1955.
- [3] J. V. Allison, R. S. Vesker. J. Chem. Phys., 32, 1410, 1960.
- [4] R. S. Vesker, J. V. Allison. J. Phys. Chem., 67, 2662, 1963.
- [5] А. Т. Градюшко, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., 31, 548, 1971.
- [6] А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. ДАН СССР, 182, 64, 1968.
- [7] М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, А. Т. Градюшко, С. С. Дворников. Ж. прикл. спектр., 20, 528, 1974.
- [8] С. Паркер. Фотолуминесценция растворов. Изд. «Мир», М., 1972.
- [9] А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Ж. прикл. спектр., 9, 514, 1968.
- [10] А. Т. Градюшко, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Photochem. Photobiol., 11, 387, 1970.
- [11] В. R. Henry, W. Siebrand. J. Chim. Phys., Publication Special «Transitions non radiatives dans les molecules», 33, 1970.
- [12] C. 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 10 сентября 1973 г.