

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОФИЛЛОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛ

I. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ РОДОПОРФИРИНА XV

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

Исследованы спектрально-поляризационные характеристики люминесценции комплексов родопорфирина XV с цинком, медью и палладием. Обнаружены существенные различия в значениях степени поляризации фосфоресценции при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения (P_{00}): для Pd-родопорфирина $P_{00} = -31\%$, для Cu-родопорфирина $P_{00} = 44\%$, для Zn-родопорфирина $P_{00} = 0$. На основании полученных данных обсужден механизм интеркомбинационных переходов и характер синглетных состояний, примешивающихся к нижнему триплетному состоянию.

Настоящей статьей мы начинаем серию работ о поляризованной фосфоресценции хлорофиллоподобных молекул. Основной целью физических исследований молекул типа хлорофилла является детальное выяснение роли хлорофилла в первичных процессах фотосинтеза, а также выяснение

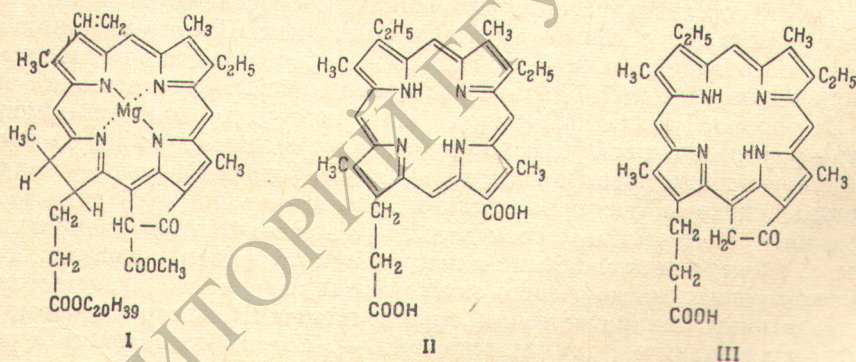


Рис. 1. Структурные формулы хлорофилла (I), родопорфирина (II) и филоэритрина (III).

роли порфиновых макроциклов в живой природе. Более узкую задачу представляет собой изучение влияния структурных элементов, характерных для молекулы хлорофилла, на фотофизические процессы и электронную структуру.

Молекула хлорофилла (рис. 1, I) отличается от простейших производных порфина рядом структурных особенностей, функциональное значение которых для фотосинтеза в настоящее время совершенно не ясно. В данной работе исследованы металлокомплексы родопорфирина XV — сравнительно простого соединения ряда хлорофилла, у которого из этих особенностей молекулы хлорофилла остается лишь одна — карбонильная группа в положении 6 (в составе карбоксильной группировки COOH — рис. 1, II). Родопорфирин является промежуточным по сложности соединением между аналогами хлорофилла и гомологами порфина.

Поляризация флуоресценции органических молекул в настоящее время изучается интенсивно [1], но основное внимание уделяется ароматическим соединениям. Производные порфина составляют иной класс соединений, обладающих сложной разветвленной сопряженной системой, и исследование их флуоресценции представляет самостоятельный интерес для молекулярной спектроскопии.

Методика эксперимента

Родопорфирин XV (диметилловый эфир), полученный, по литературным методикам [2], из смеси хлорофиллов «а» и «b», был любезно предоставлен В. П. Субочем.¹ Комплексы с цинком и медью получались кипячением свободного основания с ацетатами металлов в метаноле и ледяной уксусной кислоте соответственно. Для введения палладия использовали метод, основанный на применении Pd-бензонитрила [3]. Окончательная очистка полученных металлокомплексов осуществлялась хроматографией на окиси алюминия. Люминесцентные измерения проводились на установке, описанной в [4]. Измерения степени поляризации проводились статическим методом. В качестве поляризатора и анализатора использовались поляроидные пленки. При измерениях степени поляризации по спектрам поглощения и испускания аналогично [5] вводились поправки на поляризующее действие возбуждающего и регистрирующего монохроматоров соответственно. Все поляризационные измерения выполнены при температуре жидкого азота в прямоугольном сосуде Дьюара и прямоугольных кварцевых кюветах. В качестве растворителя использовалась стеклющаяся при 77 К смесь (тетрагидрофуран + бензол) в соотношении 4 : 1), благодаря которой удалось избежать агрегации молекул [6].

Результаты

В работе исследована поляризованная флуоресценция комплексов родопорфирина XV с медью, цинком и палладием. Цинковые комплексы порфиринов обладают и флуоресценцией, и флуоресценцией, медные и палладиевые комплексы — только флуоресценцией. В соответствии с этим для Zn-родопорфирина (Zn-родо) были измерены поляризационные спектры флуоресценции и флуоресценции и зависимость P от $\lambda_{\text{всп.}}$ по спектрам флуоресценции и флуоресценции, для Cu-родо и Pd-родо — поляризационные спектры флуоресценции и зависимость P ($\lambda_{\text{всп.}}$) для флуоресценции. Полученные спектрально-поляризационные зависимости вместе со спектрами поглощения и испускания представлены на рис. 2—4.

В тех случаях, когда степень поляризации зависит от $\lambda_{\text{всп.}}$, естественно характеризовать поляризацию свечения величиной P , измеренной при возбуждении в максимуме длинноволновой 0—0-полосы поглощения и регистрации в максимуме 0—0-полосы испускания. Обозначим эти значения P_{00} . Результаты эксперимента обнаруживают разительные различия в значениях P_{00} для исследованных комплексов. Для Pd-родо $P_{00}^{\text{фосф.}} = -31\%$, т. е. не отличается в пределах точности эксперимента от теоретически предельного значения $P = -1/3$ для случая взаимно перпендикулярных осцилляторов поглощения и испускания [7]. В противоположность этому для Cu-родо поляризация флуоресценции положительна $P_{00} = 44\%$. Это значение близко к теоретически предельному значению $P = 1/2$ для случая совпадающих по направлению осцилляторов поглощения и испускания. Для Zn-родо реализуется промежуточный случай, $P_{00}^{\text{фосф.}} \approx 0$.

¹ Авторы выражают благодарность В. П. Субочу за предоставление диметиллового эфира родопорфирина XV. Следует отметить, что, по данным масс-спектрометрии (В. П. Субоча), исследованное вещество содержит около 40% вещества, масса молекулы которого меньше, чем у родопорфирина на массу группы CH_2 . В наших опытах, несмотря на использование низких температур, неоднородность вещества не обнаруживалась. По-видимому, одна из этильных групп родопорфирина у второго вещества замещена на метильную, а такие структурные изменения, как известно, практически не влияют на электронные спектры порфиринов.

Рассмотрение поляризационных спектров, характеризующих относительную ориентацию осцилляторов поглощения, целесообразно начать с совместного анализа поляризационного спектра флуоресценции Zn-родо и поляризационного спектра фосфоресценции Pd-родо. В обоих случаях излучающие осцилляторы можно считать линейными (при регистрации в 0—0-полосе), но момент перехода $T_1 \rightarrow S_0$ у Pd-родо ориентирован перпендикулярно моменту перехода $S_0 \rightarrow S_1$. Ход поляризационного спектра

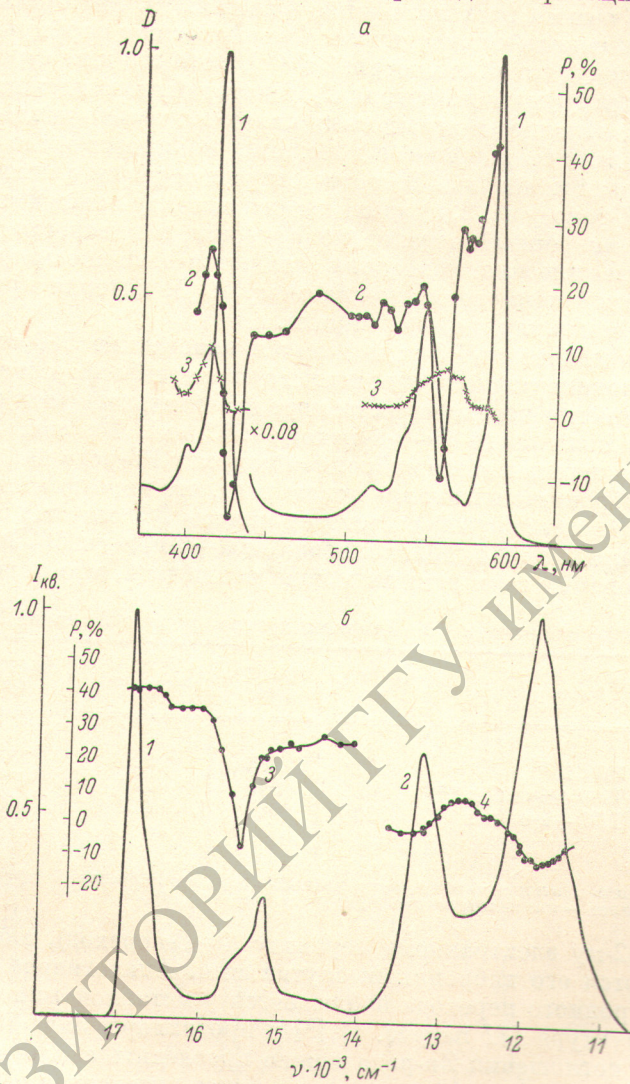


Рис. 2.

а — спектры поглощения (1) и поляризационные спектры флуоресценции $\lambda_{\text{рег.}} = 592$ нм (2) и фосфоресценции $\lambda_{\text{рег.}} = 755$ нм (3); б — спектры флуоресценции (1), фосфоресценции (2) и зависимости степени поляризации от длины волны испускания ($\lambda_{\text{возб.}} = 592$ нм) (3) Zn-родопорфирина XV в смеси петролейный эфир : диэтиловый эфир : изопропиловый спирт (5 : 5 : 2) при 77 К.

фосфоресценции Pd-родо обратен ходу поляризационного спектра флуоресценции Zn-родо. Отсюда следует, во-первых, что переход $T_1 \rightarrow S_0$ у Pd-родо поляризован в плоскости молекулы, во-вторых, что ориентация системы молекулярных осцилляторов поглощения у обоих соединений примерно одинакова, хотя в области полосы Soret имеются и различия, и в-третьих, что все переходы, ответственные за поглощение в исследованной спектральной области, поляризованы в плоскости молекулы, т. е. являются π, π^* -переходами (не проявляется n, π^* -переход группы CO).

В поляризационном спектре Zn-родо (рис. 2, а) имеется резко выраженный провал при 555 нм в области второй видимой полосы поглощения. Из рис. 2, б видно, что зеркально-симметричный минимум наблюдается и в зависимости P от $\lambda_{\text{фл.}}$. Это означает, что понижение степени поляризации в соответствующих участках спектров поглощения и флуоресценции обусловлено активностью колебаний, способных изменять ориентацию момента перехода вследствие эффектов вибронного заимствования интенсивности (частота этих колебаний $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$). Мы будем называть такие колебания неполносимметричными по аналогии с порфиринами с более высокой молекулярной симметрией [8, 9], хотя это и не строго. В действительности для группы симметрии C_2 , к которой принадлежит молекула родопорфирина, неполносимметричными являются только неплоские колебания, которые дали бы вибронные переходы, поляризованные перпендикулярно плоскости молекулы. В соответствующем участке поляризационного спектра Pd-родо (рис. 3, а) наблюдаются высокие положительные значения P , т. е. вибронный переход поляризован в плоскости молекулы. Рассматриваемые плоские колебания являются неполносимметричными для более высокой симметрии (по-видимому, C_{2v}), которая приближенно характеризует молекулу родопорфирина.

В спектре поглощения Pd-родо имеется полоса при 540 нм, которой соответствует максимум поляризационного спектра флуоресценции, т. е. направление момента перехода составляет значительный угол с моментом перехода длинноволнового 0—0-перехода (562 нм). Из рис. 3, а видно также, что структурированная вибронная полоса у Pd-родо как бы расщеплена на две; вибрационный анализ показывает, что коротковолновая часть этой полосы (два максимума) отстоит от полосы 540 нм на примерно такие же интервалы, как и длинноволновая от 0—0-полосы 562 нм (см. таблицу). На основании этих данных можно заключить, что полоса 540 нм

Спектральные характеристики металлокомплексов родопорфирина XV при 77 К

Вещество	Растворитель	${}^1Q_x (S_1)$, нм	${}^1Q_y (S_2)$, нм	ΔQ_{xy} , см^{-1}	${}^3Q_x (T_1)$, нм	ΔE_{ST} , см^{-1}
Zn-родо	ЭПИП *	592	575	500	755	3650
Pd-родо	ТГФ + α -пинен **	562	540	720	685	3180
Cu-родо	ТГФ + α -пинен	580	560	620	710	3160

* ЭПИП — смесь диэтиловый эфир, петролейный эфир, изопропиловый спирт (5 : 5 : 2).

** ТГФ + α -пинен — смесь тетрагидрофуран, α -пинен (4 : 1).

принадлежит 2-му электронному переходу (0—0-переход), а полосы 507 и 500 нм являются его вибронными спутниками. Аналогичное проявление второго электронного перехода наблюдается у металлокомплексов филоэритрина (структура III на рис. 1) [6] и протохлорофилла [10].

В спектре поглощения Zn-родо можно проследить аналогичное проявление 2-го электронного перехода, но он менее интенсивен. Следует отметить, что в случае филоэритрина наблюдается обратная картина: у Zn-филоэритрина 2-й переход имеет заметную интенсивность, а у Pd-филоэритрина он едва заметен [6].

В области полосы Sore наши поляризационные данные показывают наличие двух электронных переходов, из которых длинноволновый поляризован приблизительно перпендикулярно переходу $S_0 \rightarrow S_1$, у Zn-родо второй переход полосы Sore поляризован параллельно переходу $S_0 \rightarrow S_1$, у Pd-родо угол между моментами этих переходов составляет около 60° . Отвлекаясь от имеющихся отличий от взаимно перпендикулярной ориентации осцилляторов, мы можем записать в символах Пдэтта [11] последовательность синглетных уровней у металлокомплексов родопорфирина: Q_x, Q_y, B_y, B_x .

У Cu-родо (рис. 4) наблюдается высокая положительная поляризация флуоресценции P_{00} , осциллятор флуоресценции, следовательно, ориен-

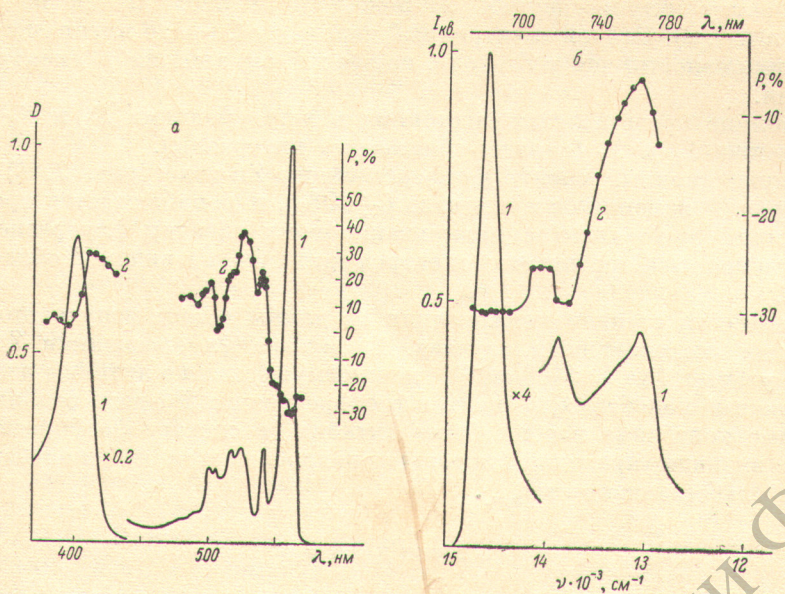


Рис. 3.

α — спектр поглощения (1) и поляризационный спектр флуоресценции $\lambda_{\text{рег.}} = 685 \text{ нм}$ (2); б — спектр флуоресценции (1) и зависимость степени поляризации от длины волны флуоресценции $\lambda_{\text{возб.}} = 562 \text{ нм}$ (2) Pd-родопорфирина XV в смеси тетрагидрофуран : α -пинен (4 : 1) при 77 К.

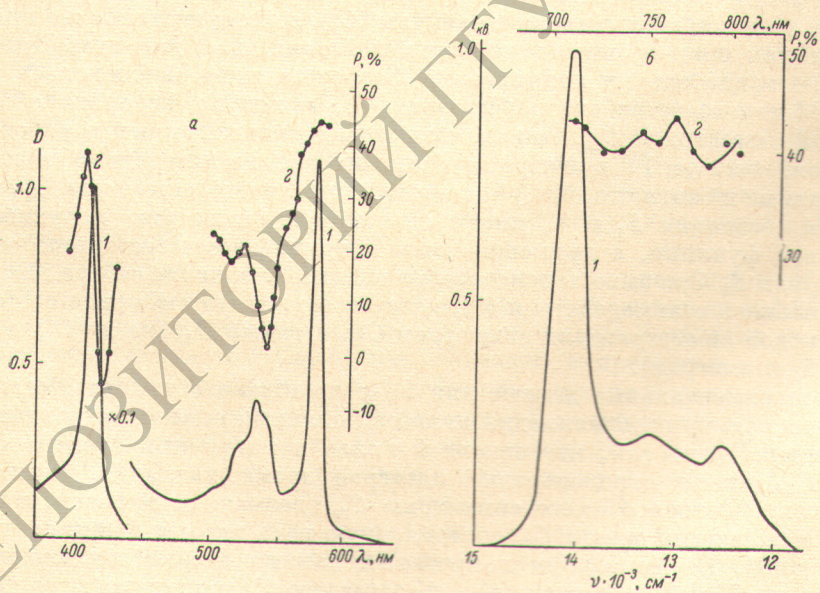


Рис. 4.

α — спектр поглощения (1) и поляризационный спектр флуоресценции $\lambda_{\text{рег.}} = 710 \text{ нм}$ (2); б — спектр флуоресценции (1) и зависимость степени поляризации флуоресценции от длины волны флуоресценции $\lambda_{\text{возб.}} = 580 \text{ нм}$ (2) Si-родопорфирина в смеси тетрагидрофуран : α -пинен 4 : 1 при 77 К.

тирован параллельно длинноволновому осциллятору поглощения, и поляризационный спектр флуоресценции должен быть подобен поляризационному спектру флуоресценции Zn-родо, что и наблюдается на опыте (рис. 2, а и 4, а). Второй электронный переход у Cu-родо имеет еще меньшую интенсивность, чем у Zn-родо, но все же он заметен в спектре поглощения.

В таблице представлены расстояния между уровнями S_1 и S_2 (Q_x и Q_y), а также S_1 и T_1 (синглет-триплетные интервалы).

Поляризационный спектр флуоресценции Zn-родо (рис. 2, б) мало характерен (P изменяется в пределах $0 \div 10\%$), и не наблюдается простого соответствия этого спектра поляризационному спектру флуоресценции. В области полосы Core ход этих спектров одинаков, а в видимой области — обратен.

Зависимости степени поляризации от длины волны испускания различны для исследованных случаев. В спектре флуоресценции Zn-родо имеется участок ($\Delta\nu \sim 1400 \text{ см}^{-1}$), где преимущественно активны неполносимметричные колебания, в спектре флуоресценции Pd-родо неполносимметричные колебания вообще более активны, в спектре флуоресценции Cu-родо активны практически только полносимметричные колебания и P очень слабо зависит от $\lambda_{\text{исп.}}$.

Обсуждение

Разительные изменения предельной поляризации флуоресценции в зависимости от природы металла в центре одной и той же сопряженной системы (родопорфирина) свидетельствуют о существенных различиях в механизме интеркомбинационных переходов в исследованных случаях. Рассмотрим эти случаи по отдельности.

В случае Pd-родо высокая (по абсолютной величине) отрицательная поляризация флуоресценции $P_{\text{фосф.}} = -31\%$ указывает на то, что несмотря на низкую симметрию молекулы (C_s), действуют такие же правила отбора для спин-орбитального взаимодействия, как для симметрии C_{2v} и D_{2h} . Отрицательная поляризация флуоресценции наблюдалась ранее для Pd-моноазатетрабензопорфирина [12], молекула которого обладает строгой симметрией C_{2v} . Анализ поляризационных данных в работе [12] показал, что атом Pd в центре порфиринового кольца интенсивно смешивает триплетные и синглетные (π, π^*)-состояния различной симметрии (A_1 и B_2), причем состояния S_1 и T_1 имеют одинаковую симметрию координатной волновой функции, а примешиваются к триплетному состоянию состояния S_2 или S_3 . Эти выводы основаны на известном правиле отбора для спин-орбитального взаимодействия [1], которое запрещает смешение состояний одинаковой симметрии для симметрии C_{2v} , а также D_{2h} (но не C_{2h} и более низкой симметрии).

Экспериментальные данные для Pd-родо можно объяснить, если считать, поскольку атом палладия является сильным спин-орбитальным возмущающим фактором, что основной вклад в матричный элемент оператора H_{SO} вносит одноцентровый интеграл атома палладия, ближайшее окружение которого имеет симметрию C_{2v} (возможно, впрочем, что при той же симметрии центра C_{2v} определенную роль играют и двухцентровые интегралы). На основании полученных данных можно заключить, что состояния S_1 и T_1 родственны, а к состоянию T_1 примешиваются состояния S_2 или S_3 .

В случае Zn-родо поляризационные данные показывают, что осциллятор флуоресценции (0—0-перехода) уже не является линейным, но имеет преимущественную ориентацию в направлении, близком к перпендикулярному по отношению к моменту $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода. Модель линейного осциллятора не может объяснить ход поляризационного спектра флуоресценции Zn-родо (рис. 2, а) и зависимость P от $\lambda_{\text{фосф.}}$ (рис. 2, б). Низкие значения P флуоресценции (меньше $1/7$) показывают, что осциллятор имеет неплоскую составляющую, т. е., по-видимому, к состоянию T_1 при-

мешиваются синглетные (n, π^*)-состояния группы $S=O$. Осциллятор флуоресценции оказывается, таким образом, трехмерным и причину этого следует искать в том, что для симметрии C_s все три компонента триплетного состояния могут в большей или меньшей степени смешиваться со всеми синглетными состояниями, а в испускании мы наблюдаем переходы с трех подуровней триплетного уровня.

Отличие Zn-рода от Pd-рода можно объяснить сравнительной слабостью внутреннего эффекта тяжелого атома как в силу меньшего значения Z , так и по причине меньшей прочности связи металл—лиганд. Поэтому симметрия центра (C_{2v}) уже не может достаточно хорошо описывать систему при рассмотрении спин-орбитального взаимодействия.

Положительная поляризация флуоресценции при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения обычно не наблюдается [1] и полученное для Cu-рода значение $P_{00}^{\text{фосф.}} = +44\%$ является, возможно, первым надежным наблюдением такой уникальной поляризации. Вместе с тем поляризационные данные для Cu-рода могут служить существенным подтверждением развиваемых Гоутерманом [13-15] представлений о «тридублетном» характере флуоресцентных состояний Cu-порфиринов. В связи с наличием у иона Cu^{2+} неспаренного электрона синглетные состояния являются фактически дублетными ($S=1/2$), а триплетные расщепляются на дублетные и квартетные ($S=1/2, 3/2$). Условно можно обозначить их $^2S, ^2T$ и 4T . При не слишком низкой температуре (77 К и выше) флуоресцентным уровнем является уровень 2T_1 . Это состояние смешивается с синглетными состояниями не спин-орбитальным, а электростатическим взаимодействием. Поскольку оператор e^2/r_{ij} является полносимметричным, смешиваются состояния одинаковой симметрии. Этого, однако, недостаточно для объяснения экспериментальных данных, так как для симметрии C_s разрешено смешение всех ($\pi\pi^*$)-состояний 2S и 2T_1 . Следует полагать, что в этом случае, как и в случае Pd-рода, определяющую роль играет симметрия центральной части молекулы и смешиваются только состояния, принадлежащие к одному и тому же неприводимому представлению группы C_{2v} , что и дает высокую положительную поляризацию флуоресценции. Эта точка зрения согласуется с теорией [14], согласно которой матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов определяются обменными интегралами, величина которых определяется наложением d - и π -орбиталей. Следует отметить, что в работе [14] предсказывается слабость эффектов вибронного заимствования интенсивности в спектрах «тридублетной» флуоресценции, что согласуется с установленной экспериментально независимостью P от $\lambda_{\text{исп.}}$.

Анализ полученных поляризационных спектров приводит к выводу о том, что в спектрах поглощения исследованных металлопорфиринов проявляются четыре электронных перехода в видимой области спектра (включая область полосы Soret), как показано в предыдущем разделе. В идеальном случае симметрии D_{4h} порфириновое кольцо имеет два дважды выраженных электронных уровня симметрии E_u , ответственных за переходы в видимой области. Очевидно, что введение одной карбонильной группы приводит к снятию вырождения и заметному расщеплению вырожденных состояний (около 650 см^{-1} для Q -состояний и около 900 см^{-1} для B -состояний). Величина расщепления сопоставима с наблюдаемой у металлокомплексов моноазатетрабензопорфина [12] и металлохлоридов [16] и превышает величину расщепления у металлофиллоэритринов (около 300 см^{-1} [6]).

Представляет интерес сравнить экспериментальные данные с результатами квантовохимических расчетов Вейса для монокарбонилпорфина (фактически слабого металлокомплекса типа магниевого [17]) и Сонга для протохлорофилла (цитировано по [17]). Оба расчета предсказывают меньшую интенсивность $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода по сравнению с $S_0 \rightarrow S_2$ -переходом. Расчет Вейса предсказывает почти параллельную поляризацию этих переходов. Эти результаты противоречат экспериментальным данным. Впрочем, в работе [17] справедливо отмечается, что существенную роль

может играть неучтенное влияние алкильных заместителей, имеющихся у порфиринов биологического происхождения, и в частности у родопорфирина. Расчет Сонга дает три электронных перехода в области полосы *Sore*. Хотя наши экспериментальные данные не могут отвергнуть наличия этих трех уровней, они все же лучше согласуются с представлением о двух уровнях, отвечающих за полосу *Sore*.

Слабость перехода $S_0 \rightarrow S_2$ у металлокомплексов родопорфирина можно объяснить в рамках четырехорбитальной модели, аналогично тому, как интерпретируются спектры металлохлоринов [13]. Для близких по структуре металлокомплексов филлоэритрина такое объяснение было дано в работе [6].

В противоположность интенсивности 0—0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ слабость его колебательной структуры не имеет в настоящее время никакого теоретического объяснения. Мы можем только отметить, что аналогичное ослабление вибронных переходов наблюдается у металлохлоринов [16], и это явление имеет непосредственное отношение к зеленому цвету хлорофилла, в спектре поглощения которого имеется область слабого поглощения около 550 нм.

Все биологически активные соединения ряда порфина являются металлокомплексами асимметрично замещенных порфиринов. В ряде случаев биологическая активность может быть связана со свойствами нижних триплетных состояний. Поэтому представляется целесообразным дальнейшее углубленное исследование механизма интеркомбинационных переходов в молекулах данного типа и его связи с природой центрального атома металла.

Литература

- [1] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Изд. «Мир», М., 1972.
- [2] Н. Fischer, H. Orth. Die Chemie des Pyrrols, Bd. II, I Hälfte. Leipzig, 1937.
- [3] U. Eisner, M. J. C. Harding. J. Chem. Soc., 4089, 1964.
- [4] М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, А. Т. Градюшко, С. С. Дворников. Опт. и спектр., 38, 705, 1975.
- [5] К. Н. Соловьев. Автореф. канд. дисс., Минск, 1961.
- [6] Г. Д. Егорова, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, Н. А. Юшкевич. Биофизика, 18, 40, 1973.
- [7] П. П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., 1959.
- [8] К. Н. Соловьев. Опт. и спектр., 10, 737, 1961.
- [9] А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, А. С. Старухин. Опт. и спектр., 40, 469, 1976.
- [10] C. Houssier, K. Sauer. Biochim. et Biophys. Acta, 172, 492, 1969.
- [11] J. R. Platt. In «Radiation Biology» (A. Hollander, ed), vol. III, McGraw-Hill, New York, p. 71, 1956.
- [12] К. Н. Соловьев, В. А. Машенков, Т. Ф. Качура. Опт. и спектр., 27, 50, 1969.
- [13] M. Gouterman. J. Mol. Spectr., 6, 138, 1961.
- [14] R. L. Ake, M. Gouterman. Theoret. Chim. Acta, 15, 20, 1969.
- [15] M. Gouterman, R. A. Mathies, B. E. Smith, W. S. Caughey. J. Chem. Phys., 52, 3795, 1970.
- [16] А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, В. А. Машенков, С. Ф. Шкирман, А. П. Лосев. ДАН СССР, 175, 797, 1967.
- [17] C. Weiss. J. Mol. Spectr., 44, 37, 1972.

Поступило в Редакцию 2 апреля 1975 г.