

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ДИМЕРОВ Cu-ЭТИОПОРФИРИНА I И VO-ЭТИОПОРФИРИНА I

С. С. Дворников, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев и М. П. Цейрко

Исследованы поляризационные спектры фосфоресценции димеров Cu- и VO-этиопорфиринов I (Cu- и VO-этио), образующихся в петролейном эфире при 77 К. Установлено, что поляризационный спектр димера Cu-этио представляет собой прямую линию, соответствующую значению степени поляризации 14%, в то время как поляризационный спектр димера VO-этио имеет четко выраженную структуру, причем значение степени поляризации при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения димера достигает 45%. Сделан вывод, что димер Cu-этио имеет симметрию D_{4h} , а димер VO-этио — C_{2v} . Дана интерпретация спектров поглощения димеров Cu- и VO-этио. Обсуждается вопрос о структуре димеров Cu- и VO-этио.

Важность и актуальность исследований пигмент-пигментных взаимодействий обусловлена широкой распространенностью соединений ряда порфина в природе. Высокая локальная концентрация пигментов в живой клетке, в частности хлорофилла и бактериохлорофилла, обуславливает достаточно сильные межмолекулярные взаимодействия, приводя в ряде случаев к агрегации молекул. Механизм агрегации и спектральные эффекты, наблюдаемые при этом, трудны для исследования и интерпретации в связи с большой сложностью биологических систем. Поэтому несомненный интерес представляет изучение агрегации достаточно простых соединений ряда порфина в модельных условиях с целью установления корреляций типа структура исходной молекулы—структура димера—спектрально-люминесцентные свойства димера.

Ранее нами была исследована димеризация этиопорфирина I и его комплексов с ванадилем и медью в сухом неполярном растворителе — петролейном эфире при 77 К [1]. Изучены спектры поглощения, люминесценции, зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждающего света, а для металлокомплексов также относительный квантовый выход и длительность фосфоресценции мономеров и димеров и показано, что димеризация в этих условиях не приводит к увеличению вероятностей безызлучательных переходов. На основании анализа полученных данных с помощью экситонной теории молекулярных агрегатов в приближении точечного диполя, а также литературных данных по агрегации порфиринов предложены структуры димеров. Предложенные в [1] структуры можно рассматривать лишь как гипотетические, поскольку, во-первых, приближение точечного диполя при малых межплоскостных расстояниях в димере является чрезвычайно грубым [2, 3] и, во-вторых, из спектров поглощения и люминесценции в принципе невозможно определить все параметры, характеризующие геометрию димера, и необходимо привлекать дополнительные предположения.

С целью проверки применимости экситонной теории молекулярных агрегатов и оценки возможностей определения структуры агрегата на основании спектроскопических данных мы начали всестороннее исследование фотофизических свойств димеров порфиринов. В настоящей работе представлены результаты исследования поляризации фосфоресценции димеров Cu- и VO-этиопорфиринов, образующихся в петролейном эфире при 77 К.

Спектры поглощения измерялись на регистрирующих спектрофотометрах СФ-14 и Unicam SP-800. Для низкотемпературных измерений в кюветное отделение спектрофотометра помещался маленький сосуд Дьюара. Измерение спектров возбуждения и поляризации фосфоресценции производилось на установке, описанной в [4]. Измерение степени поляризации производилось статическим методом. В качестве поляризатора и анализатора использовались поляроидные пленки.

Результаты

1. Спектры поглощения и возбуждения фосфоресценции

VO-этиопорфирин. При комнатной температуре спектр поглощения VO-этиопорфирина (VO-этио) в петролейном эфире не зависит от концентрации и имеет типичный для металлопорфиринов вид — две по-

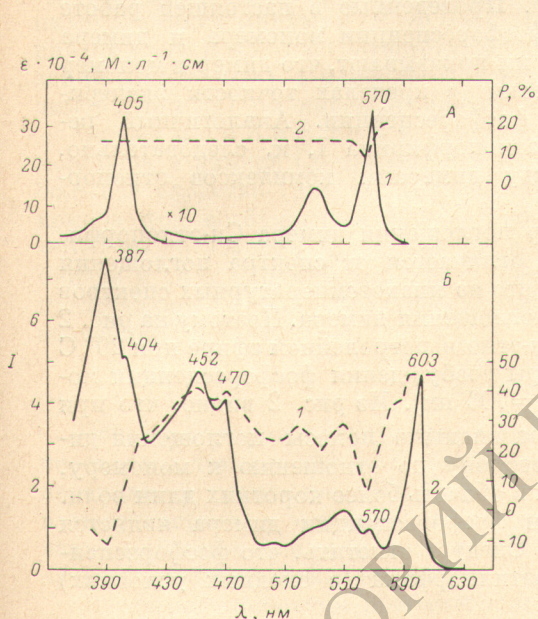


Рис. 1. VO-этиопорфирин I в петролейном эфире.

А — спектр поглощения при 293 К (1) и поляризационный спектр фосфоресценции мономера ($\lambda_{\text{рег.}} = 705 \text{ нм}$) при 77 К (2); Б — спектр поглощения (1) и поляризационный спектр фосфоресценции ($\lambda_{\text{рег.}} = 730 \text{ нм}$) (2) димера при 77 К.

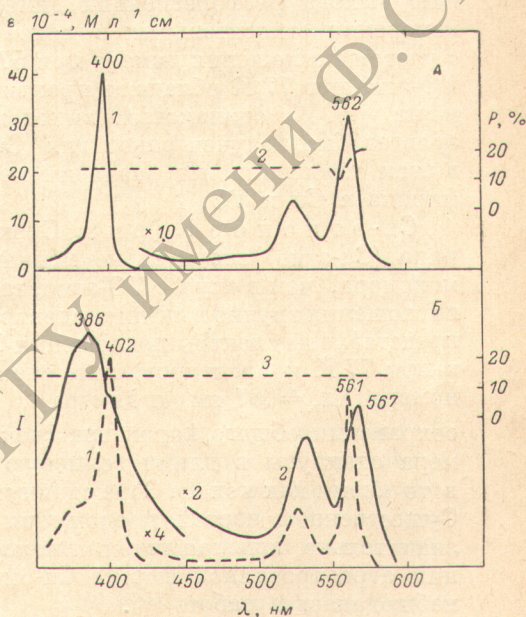


Рис. 2. Cu-этиопорфирин I в петролейном эфире.

А — спектр поглощения при 293 К (1) и поляризационный спектр фосфоресценции мономера ($\lambda_{\text{рег.}} = 786 \text{ нм}$) при 77 К (2); Б — спектры возбуждения фосфоресценции мономера ($\lambda_{\text{рег.}} = 687 \text{ нм}$) (1), димера ($\lambda_{\text{рег.}} = 703 \text{ нм}$) (2) и поляризационный спектр фосфоресценции димера ($\lambda_{\text{рег.}} = 703 \text{ нм}$) (3) при 77 К.

досы в видимой области спектра (λ_{max} 570 и 532 нм) и интенсивную полосу Соре ($\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ нм}$) (рис. 1, А). При охлаждении раствора VO-этио в петролейном эфире до 77 К спектр поглощения существенно изменяется, появляется ряд новых полос, относительная интенсивность которых растет с увеличением концентрации. При размораживании растворов спектры принимают первоначальный вид. Концентрационная зависимость спектра поглощения VO-этио при 77 К в области длинноволновых полос (520—640 нм) дана в [1], где показано, что эти явления обусловлены димеризацией. На рис. 1, Б представлен полный спектр поглощения VO-этио в петролейном эфире при 77 К, который, согласно измерениям спектра возбуждения фосфоресценции димера, практически соответствует спектру поглощения

димера VO-этио. Максимум при 404 нм в этом спектре соответствует полосе Сорс оставшегося мономерного VO-этио. Оценка концентрации мономера по интенсивности этой полосы показывает, что при 77 К в растворе осталось лишь 2.5% непроагрегировавших мономеров от исходной концентрации мономеров в растворе. Из этой оценки следует, что полоса при 570 нм в низкотемпературном спектре обусловлена не только поглощением оставшихся мономеров, как полагалось нами в [1], но и поглощением димеров. Наличие максимума при 570 нм в спектре поглощения димера подтверждается наблюдением в спектре возбуждения флуоресценции димера аналогичной полосы, а также поляризационным спектром по флуоресценции. Полученные данные позволяют устранить противоречие между данными по выходу и τ флуоресценции димера VO-этио в работе [1], в которой получено, что квантовый выход флуоресценции димера в 3 раза больше, чем выход мономера при практически одинаковом τ флуоресценции. В работе [1] относительный выход флуоресценции димера определялся в предположении, что полоса при 570 нм в низкотемпературном спектре поглощения соответствует оставшемуся мономеру, а димер в этой области не имеет максимумов в поглощении, что и привело к ошибочному завышению выхода флуоресценции димера. Проведенные в настоящей работе измерения относительных выходов флуоресценции мономера и димера с учетом поглощения димера при 570 нм показывают, что димер и мономер VO-этио при 77 К обладают практически (в пределах точности эксперимента $\pm 30\%$) одинаковым выходом флуоресценции. Аналогичный результат был получен ранее для Си-этиопорфирина I, и, следовательно, в этом отношении нет различий между димерами комплексов этиопорфирина с Си и VO.

Си-этиопорфин. Спектр поглощения димера Си-этиопорфина (Си-этио) значительно меньше отличается от спектра поглощения мономера, чем в случае VO-этио, так что из низкотемпературных спектров поглощения трудно выделить спектр поглощения димера. Поэтому на рис. 2 представлены спектры поглощения Си-этио в петролейном эфире при 20° С и при 77 К скорректированные спектры возбуждения флуоресценции мономера ($\lambda_{\text{рег.}} = 687$ нм) и димера ($\lambda_{\text{рег.}} = 703$ нм). Из рис. 2 видно, что при сохранении общего характера спектра видимые полосы поглощения димера сдвинуты в длинноволновую сторону по отношению к мономеру, в то время как полоса Сорс сдвинута в область более коротких длин волн. Существенной чертой поглощения и флуоресценции димера является значительно большая ширина полос. Следует отметить, что флуоресценция агрегированной формы Си-октаэтилпорфина (в сходных условиях) наблюдалась в работе [5].

2. Поляризационные спектры

С целью получения информации о числе электронных переходов в спектре поглощения димера, а также об их относительном направлении нами были измерены поляризационные спектры по флуоресценции мономеров и димеров VO-этио.¹ Следует отметить также, что поляризационные измерения дают ценные сведения и о симметрии излучающей молекулярной системы.

VO-этиопорфин. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1 и 2. Прежде чем рассматривать полученные результаты, необходимо отметить, что, согласно [6], в электронных спектрах металлопорфиринов, имеющих точную или приближенную симметрию D_{4h} , проявляются дважды вырожденные состояния (принадлежащие к типу симметрии E_u) и поляризационные спектры как по флуоресценции, так и по флуоресценции представляют собой прямую линию, соответствующую значению степени поляризации 14% по всему спектру поглощения. Недавние тщательные измерения поляризационных спектров люминесценции симметричных металлопорфиринов [7] показывают наличие

¹ Комплексы этиопорфирина с Си и VO не флуоресцируют [6].

небольшого расщепления ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) вырожденных нижних синглетного и триплетного состояний, однако в полосе Сорс степень поляризации по-прежнему близка к 14%. Наши измерения показывают, что при регистрации в области 0—0-полосы флуоресценции мономера VO-этио ($\lambda_{\text{рег.}} = 705 \text{ нм}$ и $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 3 \text{ нм}$) в области длинноволновой полосы поглощения также наблюдается характерное изменение степени поляризации от 24 до 9% с уменьшением длины волны возбуждения. Далее в области вибронной полосы поляризация осциллирует от 12 до 17%. В полосе Сорс поляризация равна 14.4—14.5% и не зависит от λ возбуждения. Таким образом, поляризационный спектр мономера VO-этио имеет обычный для симметричных металлопорфиринов вид и в спектре поглощения, как и у других металлопорфиринов, проявляются дважды вырожденные состояния.²

Поляризационный спектр по флуоресценции димера, измеренный при регистрации в максимуме 0—0-полосы флуоресценции димера ($\lambda_{\text{рег.}} = 730 \text{ нм}$, $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 3 \text{ нм}$), существенно отличается от поляризационного спектра мономера. При возбуждении в области первой полосы поглощения димера (603 нм) поляризация флуоресценции имеет высокие положительные значения (45%), затем при 565 нм в поляризационном спектре имеется резкий минимум ($P = 6.0\%$). Двум интенсивным полосам поглощения при 470 и 452 нм соответствуют высокие значения степени поляризации (около 40%), а наиболее интенсивная полоса в спектре поглощения димера при 387 нм имеет отрицательную поляризацию (-11%).

Си-этиопорфирин. Поляризационный спектр флуоресценции мономера и димера Си-этио, как и их спектры поглощения, показывают большое сходство (рис. 2). Степень поляризации флуоресценции мономера при возбуждении в 0—0-полосе изменяется от 24% при $\nu_{\text{возб.}} = 570 \text{ нм}$ до 9% при $\lambda_{\text{возб.}} = 555 \text{ нм}$, а в остальной спектральной области близка к 14%. Поляризационный спектр флуоресценции димера Си-этио представляет собой практически прямую линию, соответствующую значению $P = 14\%$.

Обсуждение

Согласно теории молекулярных экситонов [8, 9], энергия электронного перехода в димере $\Delta E_{\pm}^{\pm} = \Delta E_{\text{м}} + \Delta H_{\pm} \pm \epsilon$, где $\Delta E_{\text{м}}$ — энергия электронного перехода в мономере, ΔH — различие энергий вандерваальсовского взаимодействия в основном и возбужденном состояниях, ϵ — энергия взаимодействия между молекулами в димере, определяющая экситонное расщепление состояний димера.

В точечно-дипольном приближении величина экситонного расщепления, поглощения (D_{\pm}) и вращательная сила (R_{\pm}) могут быть определены с помощью следующих соотношений:

$$D_{\pm} = \mu^2 \pm \mu_1 \mu_2 = \mu^2 [1 \pm \sin \theta_2 \cos (\Phi_1 - \Phi_2)],$$

$$R_{\pm} = \pm (\pi \nu_0 / 2c) (\mathbf{R}_{12} \mu_1 \times \mu_2) = \pm (\pi \nu_0 / 2c) R \mu^2 \sin \Phi_1 \cos \theta_2,$$

$$\nu_{\pm} = \nu_0 \pm V_{12},$$

$$\epsilon \equiv V_{12} = \frac{1}{R^3} \left[\mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3 (\mathbf{R}_{12} \cdot \mu_1) (\mathbf{R}_{12} \cdot \mu_2)}{R^2} \right]$$

или проще

$$V_{12} = \frac{\mu^2}{R^3} [\sin \theta_2 \cos (\Phi_1 - \Phi_2) - 3 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \Phi_1 \cos \Phi_2],$$

где $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$, $R = |\mathbf{R}_{12}|$ и θ , Φ дают ориентацию момента перехода μ в сферической системе координат. Оси правой системы координат выбирались с осью x вдоль \mathbf{R}_{12} и с μ_1 в плоскости xy .

Перейдем к обсуждению полученных данных. Рассмотрим сначала случай Си-этио как более простой.

² Мы сохраняем термин «вырожденные состояния», несмотря на снятие вырождения, поскольку расщепление невелико, а причина снятия вырождения не установлена.

Су-этиопорфирин. Полученные значения степени поляризации димера $\sim 14\%$ показывают, что димер, как и мономер, обладает осью симметрии 4-го порядка и в спектре поглощения также проявляются дважды вырожденные состояния E_u . Из этих данных следует однозначно структура димера: молекулы расположены строго одна под одной с параллельными плоскостями, так называемая сэндвичевая структура. Этот вывод хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными по исследованию агрегации порфиринов методами ЯМР и ЭПР спектроскопии [1]. При такой структуре $\Theta_1 = \Theta_2 = \Phi_1 = \Phi_2 = \pi/2$ и вследствие правил отбора переход в верхнее состояние разрешен, а в нижнее запрещен, т. е. должен наблюдаться коротковолновой сдвиг полос поглощения. Такой эффект действительно наблюдается для полосы S_{0e} , соответствующей разрешенному переходу. Из этих данных можно рассчитать величину экситонного расщепления и в принципе рассчитать расстояние между молекулами в димере R . Однако необходимо учесть, что приближение точечного диполя является чрезвычайно грубым и неспособно в ряде случаев дать даже качественное описание свойств димеров. В частности, для соединений ряда порфина это было показано в работе [3], где было проведено экспериментальное и теоретическое изучение дифталоцианина кремния, в котором две металлотамоцианиновые молекулы расположены параллельно одна под другой на расстоянии 3.32 \AA и связаны кислородным мостиком между двумя центральными атомами кремния. В работе [3] получено, что экспериментально наблюдаемая величина экситонного расщепления в 7.5 раза меньше рассчитанной в точечно-дипольном приближении. Оценим с учетом этого фактора расстояние между молекулами в димере Су-этио. Величина экситонного расщепления в полосе S_{0e} составляет около 2000 см^{-1} (рис. 2). Умножив это значение на 7.5, получаем $R = [2.14 \cdot 10^{10} / \sqrt{\epsilon}]^{1/3} = 3.3 \text{ \AA}$. Полученное значение R согласуется с данными работы [10], где с помощью метода ЭПР была исследована агрегация ряда Су- и VO-порфиринов в замороженных хлороформовых растворах и для медных комплексов расстояние между центральными ионами металлов было оценено в $3.7-3.9 \pm 0.4 \text{ \AA}$ (для ванадиевых в $3.4-3.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$). Отметим также, что рентгеноструктурные данные дают межплоскостное расстояние для кристаллов производных порфина $3.4-3.5 \text{ \AA}$ [11, 12]. Хорошее согласие значений R , полученных различными методами, позволяет рекомендовать использовать множителя 7.5 (по крайней мере для разрешенных переходов) при расчете величины R в димерах порфиринов с помощью формул, полученных в точечно-дипольном приближении. Расчет без учета фактора 7.5 дает $R = 6.5 \text{ \AA}$, которое сильно расходится с данными работ [10, 12].

Расчет величины экситонного расщепления ϵ для видимой полосы Су-этио ($\varphi = 0.11$, $\tilde{\nu} = 17640 \text{ см}^{-1}$, при $R = 3.3 \text{ \AA}$ и с учетом фактора 7.5) дает $\epsilon = 240 \text{ см}^{-1}$. При таком значении ϵ мы должны бы были наблюдать коротковолновой сдвиг 0—0-полосы поглощения на 120 см^{-1} . На эксперименте наблюдается длинноволновой сдвиг полосы на 180 см^{-1} . Длинноволновой сдвиг этой полосы связан, по-видимому, не с экситонным расщеплением, а со смещением вследствие большей энергии вандерваальсовских взаимодействий в возбужденном состоянии по сравнению с основным. Таким образом, величина ΔH для первого перехода составляет $180 + 120 = 300 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что оцененная величина смещения для уровня S_1 , обусловленного нерезонансными взаимодействиями, приблизительно равна величине смещения уровня T_1 (330 см^{-1}).

Для триплетного состояния вследствие малости силы осциллятора экситонные эффекты незначительны и сдвиг должен быть обусловлен только нерезонансными взаимодействиями. Следует отметить значительно большую ширину (в 2.5—4.2 раза для различных полос) полос в спектре поглощения (возбуждения) и флюоресценции димера по сравнению с мономером. Отмеченное уширение полос димера несомненно связано с неоднородным уширением вследствие образования в растворе димеров, несколько различающихся по структуре. Различия могут быть прежде

всего в межплоскостном расстоянии R . Кроме того, по-видимому, возможны и другие отклонения от идеальной структуры D_{4h} — поворот одной молекулы относительно другой по оси симметрии 4-го порядка; сдвиг одной молекулы относительно другой. Все это приводит к изменению величины экситонного расщепления и уширению полос. В пользу такой интерпретации свидетельствует тот факт, что большее уширение (в 4.2 раза) проявляется для наиболее интенсивной полосы S_{0e} .

VO-этиопорфирина. Высокая степень поляризации флуоресценции димера VO-этио при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения ($P_{0-0}=45\%$) свидетельствует о снятии орбитального вырождения синглетных и триплетных уровней димера, а также о том, что длинноволновая полоса обусловлена переходами лишь в одно экситонное состояние. В случае, если бы был разрешен переход в оба экситонные состояния и величина расщепления была бы меньше полуширины полосы, то P_{0-0} было бы около 14% (при сопоставимой интенсивности полос). Если бы в димере был разрешен переход в обе компоненты, и величина расщепления была бы больше полуширины полос, спектр поглощения и поляризационный спектр были бы значительно сложнее. Спектр поглощения и поляризационный спектр димера в видимой области спектра напоминают соответствующие спектры металлокомплексов тетрафенилхлорина [13], филоэритрина [14] и родопорфирина [15], также не имеющих осей симметрии четвертого порядка. Для этих соединений также характерна величина расщепления между I и II переходом $500-1000\text{ см}^{-1}$ и значительно большая интенсивность I электронного перехода.

На основании поляризационных данных спектр поглощения димера VO-этио в видимой области спектра может быть интерпретирован следующим образом. Полосе при 600 нм соответствует 0-0-полоса I электронного перехода, полосе при 568 нм, которой соответствует резкий минимум ($P=6\%$) в поляризационном спектре, соответствует 0-0-полоса II электронного перехода. По-видимому, I и II переходы поляризованы перпендикулярно, однако предельная степень поляризации — 1/3 для взаимно перпендикулярно-ориентированных осцилляторов не достигается вследствие перекрытия 0-0-полосы II перехода с вибронной полосой I перехода, имеющей положительную поляризацию. Максимумы вибронных 0-1-полос I и II электронного перехода расположены при 550 и 525 нм соответственно. Высокая положительная степень поляризации димера VO-этио при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения может быть объяснена аналогично случаю Cu-родопорфирина, исследованному нами недавно [15] с помощью развиваемых Эйком и Гоутерманом [16] представлений о тридублетном характере флуоресцентных состояний Cu и VO порфиринов. В связи с наличием у ионов Cu^{2+} и VO^{2+} неспаренного электрона синглетные состояния являются фактически дублетными ($S=1/2$), а триплетные расщепляются на дублетные и квартетные ($S=1/2, 3/2$). Условно их можно обозначить 2S , 2T и 4T . Согласно [16], при не слишком низкой температуре (77 К и выше) флуоресцентным уровнем является 2T_1 . Это состояние смешивается с синглетным состоянием не спин-орбитальным, а электростатическим взаимодействием. Поскольку оператор e^2/r_{ij} является полносимметричным, смешиваются состояния одинаковой симметрии, т. е. могут смешиваться состояния 2S_n и 2T_1 , имеющие одинаковую симметрию координатной волновой функции. Высокая положительная поляризация означает, что димер обладает симметрией C_{2v} или C_{2h} . В данном случае смешиваются только состояния, принадлежащие к одному и тому же неприводимому представлению группы $C_{2v}(C_{2h})$, что и дает высокую положительную поляризацию. В случае симметрий C_1 , C_s , C_i , C_2 разрешено смешение всех ($\pi\pi^*$) состояний 2S , поляризованных по различным направлениям, и 2T_1 , что привело бы к значительно более низким значениям степени поляризации. Таким образом, из анализа экспериментальных данных следует, что димер VO-этио должен иметь симметрию второго порядка C_{2v} или C_{2h} и в димере разрешен переход лишь в одно экситонное состояние. Обоим требованиям

удовлетворяет димер, имеющий следующую структуру: молекулы в димере расположены параллельно друг другу на расстоянии около 3.5 \AA и смещены одна относительно другой приблизительно на 2 \AA .

Литература

- [1] М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев. Ж. прикл. спектр., *20*, 115, 1974.
- [2] V. Czikkely, H. D. Forsterling, H. Kuhn. Chem. Phys. Lett., *6*, 207, 1970.
- [3] N. S. Hush, I. S. Woolsey. Mol. Phys., *21*, 465, 1970.
- [4] М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, А. Т. Градюшко, С. С. Дворников. Опт. и спектр., *38*, 705, 1975.
- [5] В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, Г. Д. Егорова. Ж. прикл. спектр., *5*, 202, 1965.
- [6] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [7] И. Е. Залесский, В. Н. Котло, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. Ж. прикл. спектр., *29*, 1010, 1974.
- [8] А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Тр. Инст. физики АН СССР. Изд. АН УССР, Киев, 1951.
- [9] I. J. Tinoco. Radiation Res., *20*, 135, 1963.
- [10] P. D. W. Boyd, T. D. Smith, L. H. Price, J. R. Pilbrow. J. Chem. Phys., *36*, 1253, 1972.
- [11] L. E. Webb, E. B. Fleischer. J. Chem. Phys., *43*, 3100, 1965.
- [12] J. M. Robertson. J. Chem. Soc., *615*, 1935, 1195, 1936.
- [13] А. Н. Севченко, К. И. Соловьев, В. А. Машенков, С. Ф. Шкирман, А. П. Лосев. ДАН СССР, *175*, 797, 1967.
- [14] Г. Д. Егорова, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, Н. А. Юшкевич. Биофизика, *18*, 40, 1973.
- [15] А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., *41*, 57, 1976.
- [16] R. L. Ake, M. Gouterman. Theor. Chim. Acta, *15*, 20, 1969.

Поступило в Редакцию 24 июня 1975 г.
