

ВЛИЯНИЕ ДЕЙТЕРИРОВАНИЯ НА ВЕРОЯТНОСТИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЕ ПОРФИНА

А. Т. Градюшко, В. Н. Кнюкшто,
К. Н. Соловьев и А. М. Шульга

Для порфина и его комплекса с Zn исследовано влияние дейтерирования различных положений кольца на квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции и τ -фосфоресценции в различных средах. Показано, что дейтерирование существенно влияет на вероятности интеркомбинационных безызлучательных переходов. Установлено, что влияние дейтерирования зависит от положения замещаемых атомов водорода и не является аддитивным при последовательном замещении различных положений порфинового кольца. Обнаружено, что при дейтерировании β -положений пиррольных колец порфина имеет место аномальное влияние дейтерирования — возрастание вероятности безызлучательной дезактивации энергии возбуждения триплетного состояния. Получены данные, свидетельствующие об участии молекул среды в процессах безызлучательного размена электронной энергии возбуждения триплетного состояния.

Введение

К настоящему времени влияние изотопного замещения на фотофизику молекул порфиринов и металлопорфиринов изучено недостаточно, хотя исследования такого плана являются одним из наиболее эффективных способов установления механизма безызлучательных переходов в сложных органических молекулах. В работе [1] была отмечена важная роль NH-связей в деградации энергии нижнего триплетного состояния молекул порфиринов. Это положение было подтверждено в работах [2, 3] с помощью дейтерирования групп NH. В работе [4] изучено влияние дейтерирования центра молекулы на вероятности безызлучательных переходов в ионных формах порфиринов в кислых средах. Работа [5] посвящена изучению влияния дейтерирования мезо-положений и центра порфинового кольца на фотофизику молекул октаэтилпорфина. Более полные сведения о влиянии изотопного замещения на вероятности излучательных и безызлучательных переходов могут быть получены при изучении дейтерированных производных родоначальника ряда порфиринов — порфина. В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния дейтерирования на фотофизику молекул порфина и Zn-порфина, а также результаты исследования влияния свойств внешней среды на безызлучательные процессы в этих молекулах. На основании полученных данных сделаны выводы о механизмах безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения в молекулах порфиринов.

Методика эксперимента

В настоящей работе исследованы порфин и следующие дейтерированные производные порфина: порфин, дейтерированный по мезо-положениям (порфин- d_4); порфин, дейтерированный по β -положениям пиррольных колец (порфин- d_2); порфин, дейтерированный по мезо-положениям и β -положениям пиррольных колец (порфин- d_{12}), и дейтерированные по центру производные всех перечисленных соединений: порфин- d_2 , порфин- d_6 ,

порфин- d_{12} и порфин- d_{14} . Кроме того, изучены Zn-порфин и цинковые комплексы всех дейтерированных производных порфина. Структурные формулы исследованных соединений представлены на рис. 1.

Порфин был получен из 2-гидроксиметилпиррола по [6] и тщательно очищен хроматографическим методом на окиси алюминия. Методика синтеза дейтерированных производных порфина описана в работе [7]. Степень обмена мезо- и β -протонов на дейтерий контролировалась по ЯМР и масс-спектрам. Дейтерированные по центру производные получали при добавлении к раствору порфина или дейтерированного порфина в сухом толуоле нескольких капель C_2H_5OD . При комнатной температуре центральные протоны легко замещались на дейтерий гидроксильной группы спирта.

Спектрально-люминесцентные измерения выполнялись на установках, описанных в работе [8] по методикам, описанным там же.

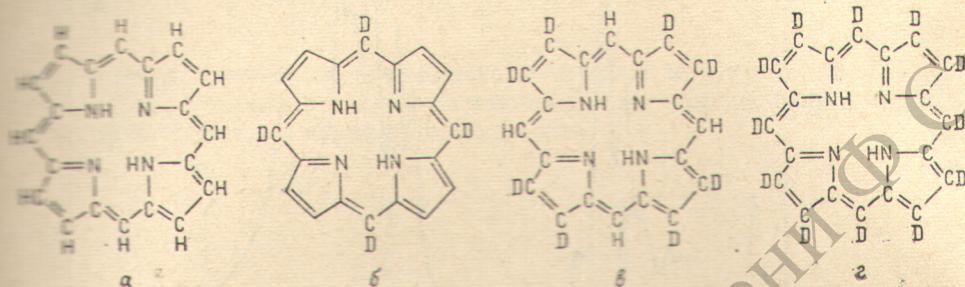


Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений: порфин (а), порфин- d_4 (б), порфин- d_8 (с) и порфин- d_{12} (д).

Результаты

Были измерены спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции, абсолютные квантовые выходы флуоресценции (ρ) и фосфоресценции (ρ_f), а также длительности фосфоресценции (τ_f) для всех исследованных соединений. Измерения при комнатной температуре выполнялись для растворов в сухом толуоле, при температуре жидкого азота в смесях органических растворителей следующего состава: толуол, октан, этанол — 10 : 10 : 1 (ТОЭ); диэтиловый эфир, толуол, этанол — 2 : 1 : 1 (ЭТЭ).

Таблица 1

Фотофизические параметры порфина и его дейтерированных производных

Вещество	Растворитель	ρ , 293 К	ρ_0/ρ , 293 К	ρ_0 , 293 К	ρ/η , 77 К	ρ , 10^{-4} , 77 К	$\tau_{\text{фосф.}}$, мс 77 К	P , 10^{-2} , C^{-1}	q , C^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Порфин	ТОЭ **	0.04	1.3	0.052	1170	0.45	10	0.45	100
Порфин- d_2	ТОЭ	0.04	1.3	0.052	550	0.72	20	0.47	50
Порфин- d_4	То же	0.04	1.3	0.052	860	0.6	12	0.5	83
Порфин- d_6	» »	0.04	1.3	0.052	360	1.48	29.5	0.5	34
Порфин- d_8	» »	0.04	1.3	0.052	1250	0.41	8	0.52	125
Порфин- d_{10}	» »	0.04	1.3	0.052	620	0.84	18	0.46	55
Порфин- d_{12}	» »	0.04	1.3	0.052	840	0.63	14	0.45	71
Порфин- d_{14}	» »	0.04	1.3	0.052	290	1.84	44	0.44	23
Zn-порфин	ЭТЭ ***	0.0205	1.07	0.022	4.0	55	37	15.1	27
Zn-порфин- d_4	ЭТЭ	0.0205	1.07	0.022	3.1	71	49	14.8	20.5
Zn-порфин- d_8	То же	0.0205	1.07	0.022	3.0	73	50	15.0	20
Zn-порфин- d_{12}	» »	0.0205	1.07	0.022	2.6	85	57	15.1	17.5

* Квантовый выход флуоресценции измерен в толуоле.

** ТОЭ — толуол, октан, этанол — 10 : 10 : 1.

*** ЭТЭ этиловый эфир, толуол, этанол — 2 : 1 : 1.

Ряд измерений был выполнен в дейтерированных растворителях, а именно в CH_3OD , CD_3OD , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$, CCl_3D и толуоле- d_8 .

Для свободного основания при дейтерировании наблюдаются некоторые изменения спектров люминесценции (особенно для фосфоресценции), спектры цинковых комплексов дейтерированных соединений изменяются по отношению к спектру Zn-порфина слабо. Поэтому мы приводим на рис. 2, 3 спектры люминесценции порфина, порфина- d_4 , порфина- d_8 и порфина- d_{12} .

Результаты измерений абсолютных квантовых выходов флуоресценции, фосфоресценции, тушения флуоресценции атмосферным кислородом

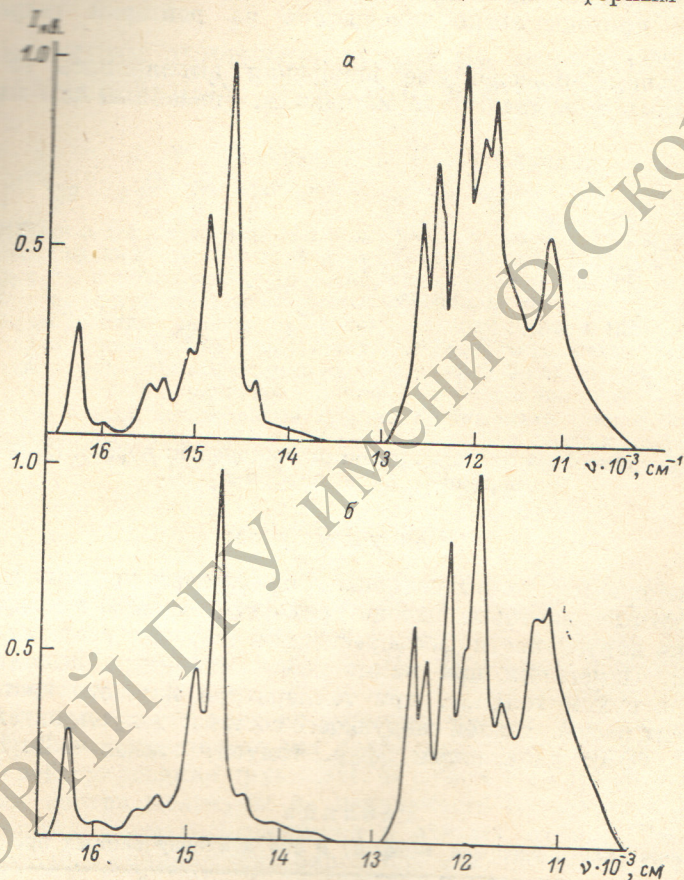


Рис. 2. Спектры люминесценции при 77 К в смеси толуол: октан : этанол — 10 : 10 : 1.

a — порфин, *b* — порфин- d_4 .

при комнатной температуре и отношения ρ/φ и τ_T в указанных смесях представлены в табл. 1. В табл. 2 представлены данные по τ_T в зависимости от растворителя. В табл. 1 приведены также данные по вероятностям излучательной (p) и безызлучательной (q) дезактивации энергии триплетного состояния T_1 . Вероятности p и q рассчитаны при допущении, что вся энергия электронного возбуждения дезактивируется через триплетное состояние T_1 . Справедливость этого положения для порфина и его производных доказана нами в работах [9-11]. Как видно из табл. 1, дейтерирование любых положений порфинового кольца не приводит к изменению квантового выхода флуоресценции и константы тушения флуоресценции атмосферным кислородом. Это справедливо как для свободных оснований, так и для их металлокомплексов. Для фосфоресценции свободных оснований характерно либо параллельное возрастание, либо параллельное падение φ и τ_T при дейтерировании. Наиболее сильное влияние на фос-

Таблица 2

Влияние растворителя на $\tau_{\text{фосф.}}$ (мс) порфина и его дейтерированных производных

Вещество	Этанол	Этанол-d	Этанол-d ₆	Метанол	Метанол-d	Метанол-d ₄	Хлороформ	Хлороформ-d	Четыреххлорист. угле-род	Толуол	Толуол-d ₆
Порфин	9	21	22	—	—	—	—	—	—	8	12
Порфин-d ₄	12.5	36.5	39.5	—	—	—	—	—	—	12	14
Порфин-d ₈	14.5	30	33.5	—	—	—	—	—	—	7.5	11
Порфин-d ₁₂	17.5	51.5	67	—	—	—	—	—	—	13.5	15
Zn-порфин	42.5	50	48	38	42	50	40	43	30	—	—
Zn-порфин-d ₄	53.5	61	71	48.5	59	68	51	60	39	—	—
Zn-порфин-d ₈	48	58	59	47	54	65	48	53	41	—	—
Zn-порфин-d ₁₂	59	72	86	57	71.5	84	59	69	50.5	—	—

форесценцию оказывает дейтерирование центра молекулы, причем знак и величина влияния примерно одинаковы у всех производных порфина, дейтерированных по периферии молекулы.

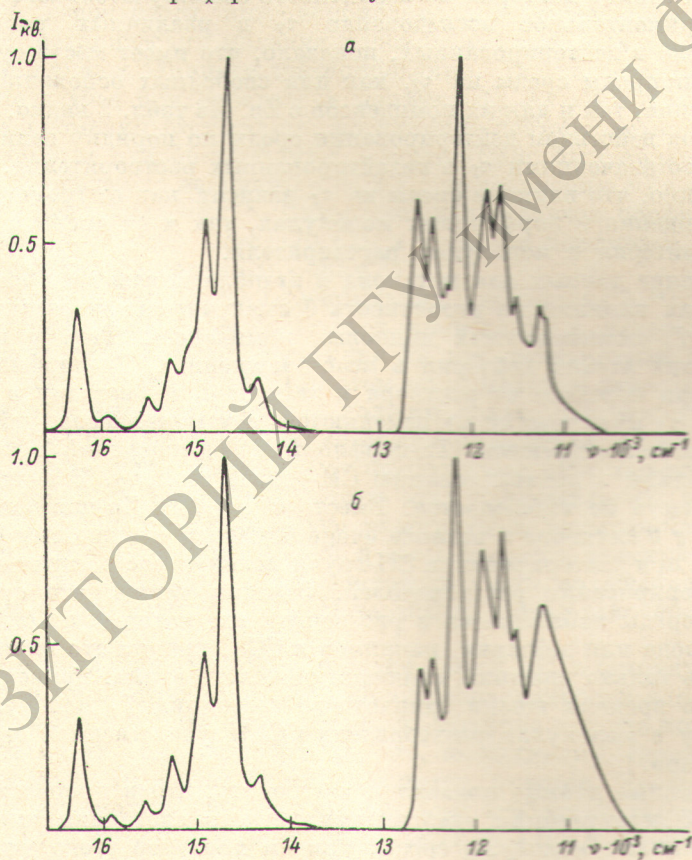


Рис. 3. Спектры люминесценции при 77 К в смеси толуол : октан : этанол — 10 : 10 : 1.

а — порфин-d₈, б — порфин-d₁₂.

Влияние дейтерирования мезо-положений порфинового кольца в несколько раз слабее (в пересчете на один дейтрон), чем дейтерирования центра, и приводит к возрастанию ϕ и τ_T у порфина-d₄. При дейтерировании β -положений пиррольных колец (порфин-d₈) наблюдается падение ϕ и сокращение τ_T по отношению к порфину. Поскольку во всех работах

по фотофизике органических молекул наблюдалось только возрастание τ_T при дейтерировании, в данном случае можно говорить об аномальном влиянии дейтерирования. При сочетании дейтерирования мезо- и β -положений порфиринового кольца (порфин- d_{12}) наблюдается возрастание φ и τ_T , большие, чем при дейтерировании только мезо-положений. Иначе говоря, при дейтерировании порфина- d_4 по β -положениям пиррольных колец наблюдается нормальное влияние дейтерирования. Данные табл. 1 по вероятностям переходов в канале $T_1 \rightarrow S_0$ показывают, что, несмотря на сильное влияние φ и τ_T , при дейтерировании вероятность фосфоресцентного перехода p остается практически постоянной у всех исследованных свободных оснований. Это означает, что влияние дейтерирования на процессы дезактивации энергии триплетного состояния осуществляется посредством изменения вероятности безызлучательной деградации энергии q .

Для комплексов дейтерированных порфиринов с Zn зависимость φ и τ_T от положения атомов дейтерия в кольце качественно такая же, как и у свободных оснований. Аномальное влияние дейтерирования для Zn-порфина- d_8 не наблюдается. Так же как и в случае свободных оснований, влияние дейтерирования на дезактивацию состояния T_1 связано с воздействием атомов дейтерия на вероятность безызлучательного перехода q .

Экспериментальное исследование τ_T в различных растворителях, в том числе в дейтерированных, показало, что имеет место существенное влияние природы среды на τ_T , как для свободных оснований производных порфина, так и для их комплексов с Zn. Из табл. 2 видно, что изменения τ_T под действием дейтерирования среды по порядку величины сопоставимы со значениями τ_T в недеитированных растворителях. Из табл. 2 также видно, что влияние среды на τ_T зависит как от геометрии изотопного замещения в порфириновых молекулах, так и от числа и положения атомов дейтерия в молекулах растворителя.

Сравнение данных для метанола и этанола показывает заметные различия в их влиянии на вероятность безызлучательной дезактивации состояния T_1 исследованных цинковых комплексов. Так, у комплексов, не имеющих атомов дейтерия в мезо-положениях (Zn-порфин и Zn-порфин- d_8) при переходе от раствора в этаноле- d_1 к раствору в этаноле- d_6 , значения τ_T практически не изменяются, а у комплексов, дейтерированных по мезо-положениям (Zn-порфин- d_4 и Zn-порфин- d_{12}), значения τ_T чувствительны к дейтерированию СН-связей этанола. В метаноле такая селективность не наблюдается. Вместе с тем для Zn-порфина- d_{12} значения τ и q в метаноле и этаноле очень близки и одинаковым образом изменяются при дейтерировании СН-групп молекул растворителя и при полном дейтерировании растворителей. Отметим также, что существенное влияние среды наблюдалось в растворителях, которые не содержат атомов водорода или дейтерия, например в CCl_4 , причем это влияние нельзя объяснить только внешним влиянием тяжелого атома, приводящим к сокращению времени жизни триплетного состояния T_1 молекул порфина, поскольку в молекулах растворителя CCl_3H уже имеются три тяжелых атома хлора.

Полученные данные позволяют заключить, что в процессах безызлучательной дезактивации энергии триплетного состояния активное участие принимают молекулы среды, причем характер этого участия определяется как структурой и составом молекул среды, так и геометрией изотопного замещения в люминесцирующей молекуле. Отсюда следует, что при изучении параметров безызлучательной дезактивации триплетных состояний молекул порфиринов и, по-видимому, всех органических молекул необходимо принимать во внимание дезактивирующее действие среды и учитывать это явление при анализе экспериментальных результатов.

Исследование дезактивации триплетного состояния свободных оснований в этиловом спирте и толуоле различной степени дейтерирования показало, что влияние дейтерирования порфина и растворителя неадди-

тивно (табл. 2). Весьма существенно, что при этом было обнаружено, что аномальное влияние дейтерирования β -положений отсутствует в этиловом спирте и его дейтерированных производных и ослабляется в дейтерированном толуоле. В первых опытах (табл. 1) в качестве растворителя использовалась смесь, содержащая около 50% толуола. Таким образом, аномальное влияние дейтерирования связано с присутствием в среде ароматических молекул толуола.

Обсуждение

В предыдущей работе [5] было показано, что в случае октаэтилпорфина влияние дейтерирования центра и мезо-положения на вероятности интеркомбинационной деградации q является приближенно аддитивным. Из табл. 1 видно, что и в случае порфина замещение тех же положений приводит к аддитивному влиянию. Например, дейтерирование центра повышает величину q у порфина на 50 с^{-1} , а у порфина- d_4 на 49 с^{-1} . Однако дейтерирование β -положений пиррольных колец проявляется существенно неаддитивным образом. По данным для порфина- d_{12} , в предположении аддитивности можно было бы ожидать для порфина- d_8 уменьшения величины q по сравнению с порфином на 12 с^{-1} . На опыте имеем $\Delta q = +25 \text{ с}^{-1}$. Увеличение вероятности интеркомбинационной деградации при дейтерировании органических молекул ранее не наблюдалось и может быть вызвано аномальным влиянием дейтерирования. Для порфина- d_8 аномальное влияние слабее при переходе к порфину- d_{10} $\Delta q = +5 \text{ с}^{-1}$. В случае Zn-порфина аномалия отсутствует, но влияние дейтерирования неаддитивно: по данным для Zn-порфина- d_{12} , можно было бы ожидать для Zn-порфина- d_8 уменьшения величины q на 3 с^{-1} по сравнению с Zn-порфином, эксперимент дает $\Delta q = -7 \text{ с}^{-1}$. Интересно, что в случае порфина- d_8 дейтерирование центра дает $\Delta q = -70 \text{ с}^{-1}$, а в случае порфина- d_{12} — вновь, как и у порфина, Δq близко к -50 с^{-1} .

В современной теории безызлучательных переходов [12, 13] считается, что безызлучательный $T_1 \rightarrow S_0$ -переход происходит с нулевого уровня возбужденного электронного состояния на высококвантовый вибронный уровень основного состояния. При этом максимальные вклады в вероятность безызлучательного перехода должны давать высокочастотные валентные NH- и CH-колебания, для которых ангармонизм, а следовательно, и франк-кондоновские факторы будут наибольшими. Рассмотрим полученные экспериментальные данные в свете этих представлений. В согласии с теорией N—H-колебания активно участвуют в интеркомбинационной деградации. Роль C_m —H-колебаний в этом процессе значительно менее существенна, хотя данные по дейтерированию мезо-положений порфинового кольца показывают, что C_m —H-колебания также дают вклад в вероятность q .

Вопрос о механизме участия протонов групп NH в безызлучательном размене энергии состояния T_1 подробно проанализирован для молекулы октаэтилпорфина в работе [6]. Данные для порфина хорошо коррелируют с результатами для октаэтилпорфина, что, по-видимому, свидетельствует об универсальности физического механизма участия N—H-колебаний в интеркомбинационной деградации для всех свободных оснований порфиринов. Для объяснения различной роли N—H- и C—H-колебаний в безызлучательных процессах необходимо обратиться к результатам исследования ИК спектров порфина и его дейтерированных производных, которые будут вскоре опубликованы.

Согласно этим данным, частоты N—H- и C_m —H-колебаний составляют 3300 и 3040 см^{-1} соответственно, т. е. близки, однако активность валентных N—H- и C_m —H-колебаний (в пересчете на 1 протон) различается весьма существенно. N—H-колебания во много раз активнее C—H-колебаний.

Если вслед за Ермолаевым и Свешниковой [14] трактовать безызлучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$ как внутримолекулярный перенос энергии,

то можно связать меньшую активность S_m —H-колебаний в интеркомбинционной деградации с малой интенсивностью переходов в ИК спектре. Хотя мы не располагаем данными об интенсивностях обертонов этих колебаний, однако естественно считать, что соотношение интенсивностей обертонов не будет существенно отличаться от соотношения интенсивностей основных тонов, т. е. N—H-колебания будут более активными. Эта концентрация объясняет и аддитивность явления дейтерирования метиновых мостиков и центра молекулы, наблюдаемых у порфина и октаэтилпорфина. Следует, однако, отметить, что в колебательных спектрах порфина и дейтеропроизводных обертона малоинтенсивны, а значительно более интенсивны составные частоты [7, 15]. Поэтому в безызлучательной деградации $T_1 \rightarrow S_0$ могут быть активными наряду с валентными N—H- и C—H-колебаниями также и валентные C—C-колебания и деформационные N—H- и C—H-колебания, образующие подходящие комбинации.

Значительно труднее объяснить аномальное влияние дейтерирования β -положений пиррольных колец. Полученные экспериментальные данные убедительно показывают, что это явление связано с влиянием внешней среды на безызлучательный переход. В этаноле аномалии нет и дейтерирование β -положений влияет на τ_T практически так же, как и дейтерирование мостиков. В ИК спектре активность S_β —H-колебаний (частота 3100 см^{-1}) такая же, как и S_m —H-колебаний. Поэтому сказанное выше полностью применимо и к участию S_β —H-колебаний в безызлучательном переходе. Переход от этанола к толуолу приводит к селективному влиянию на τ_T — у порфина, порфина- d_4 и порфина- d_{12} оно изменяется слабо, а у порфина- d_8 заметно сокращается.

Для объяснения аномального влияния дейтерирования приходится предполагать специфические взаимодействия между молекулами порфина- d_8 и толуола. Мы полагаем, что некоторая комбинация колебательных частот порфина- d_8 и толуола точно соответствует разности энергий состояний S_0 и T_1 , т. е. имеется острый резонанс, что усиливает квантовомеханическое взаимодействие двух уровней (T_1 и соответствующего вибронного уровня основного состояния) и приводит к возрастанию вероятности безызлучательного перехода q . Аналогичные, но слабее проявляющиеся явления, могут отвечать за неаддитивность влияния дейтерирования на экспериментальные значения q . Известно, что релаксация молекулярных колебательных состояний в значительной степени определяется условиями резонанса релаксирующего колебательного уровня с комбинациями частот акцептирующих колебаний, причем в этих комбинациях могут участвовать как собственные колебания, так и колебания молекул внешней среды [14]. Наши данные позволяют предположить, что подобные процессы имеют место и при безызлучательном размене энергии электронного возбуждения. Впрочем, на изменении вероятности q при дейтерировании может сказываться также и изменение частот и формы колебаний при дейтерировании, отмеченное нами как характерная черта при исследовании колебательных спектров дейтерированных производных порфина [7, 17].

Полученные нами данные по влиянию дейтерирования растворителей на измеряемые значения τ_T свидетельствуют о значительном участии молекул растворителей в дезактивации нижнего триплетного состояния органических молекул. Практически никогда вероятность q , определяемая по экспериментальным значениям τ_T , не представляет собой внутримолекулярной константы, а в большей или меньшей мере отражает также межмолекулярные взаимодействия. В частности, наши данные показывают, что в системе порфин—(дейтерированный порфин)—толуол, по-видимому, имеет место взаимодействие сопряженных систем, приводящее к образованию специфических комплексов типа «сэндвич», которые участвуют в дезактивации энергии нижнего триплетного состояния как единое целое, что и приводит к специфическим явлениям в случае порфина- d_8 .

Литература

- [1] А. Т. Градюшко, М. П. Цвирко. *Опт. и спектр.*, 31, 548, 1971.
- [2] R. P. Burgner, A. M. Ponte Goncalves. *J. Chem. Phys.*, 60, 2942, 1974.
- [3] A. M. Ponte Goncalves, R. P. Burgner. *J. Chem. Phys.*, 65, 1221, 1976.
- [4] А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, В. Н. Кнюкшто, М. П. Цвирко. *Ж. прикл. спектр.*, 23, 444, 1975.
- [5] К. Н. Соловьев, В. Н. Кнюкшто, М. П. Цвирко, А. Т. Градюшко. *Опт. и спектр.*, 41, 964, 1976.
- [6] S. Krol. *J. Org. Chem.*, 24, 2065, 1959.
- [7] Н. М. Ксенофонтова, А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, А. С. Старухин, А. М. Шульга. *Ж. прикл. спектр.*, 25, 841, 1976.
- [8] М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, А. Т. Градюшко, С. С. Дворников. *Опт. и спектр.*, 38, 705, 1975.
- [9] А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. *Ж. прикл. спектр.*, 9, 514, 1968.
- [10] А. Т. Gradushko, A. N. Sevchenko, K. N. Solov'ev, M. P. Zvirko. *Photochem. Photobiol.*, 11, 387, 1970.
- [11] А. Т. Градюшко, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 34, 636, 1970.
- [12] E. W. Schlag, S. Schneider, S. F. Fischer. *Ann. Rev., Phys. Chem.*, 22, 465, 1971.
- [13] V. R. Henry, W. Siebrand. In: *Organic Molecular Photophysics*, vol. I, 153. Wiley, № 4, 1973.
- [14] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. *Опт. и спектр.*, 30, 379, 1971; *Chem. Phys. Lett.*, 23, 349, 1973.
- [15] Л. Л. Гладков, А. Т. Градюшко, Н. М. Ксенофонтова, К. Н. Соловьев, А. С. Старухин, А. М. Шульга. *Ж. прикл. спектр.*, 1977.
- [16] М. С. Песин, И. Л. Фабелинский. *Усп. физ. наук*, 120, 273, 1976.
- [17] А. Т. Градюшко, А. С. Старухин, К. Н. Соловьев, А. М. Шульга. *Опт. и спектр.*, 43, 70, 1977.

Поступило в Редакцию 31 мая 1977 г.