

И. Е. ЗАЛЕСКИЙ, В. Н. КОТЛО, академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО,  
К. Н. СОЛОВЬЕВ, С. Ф. ШКИРМАН

## ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОРФИРИНОВ И ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ИМИНО-ВОДОРОДОВ В ПОРФИНОВОМ КОЛЬЦЕ

Систематическое изучение поляризации люминесценции порфиринов приносило ценные сведения о природе электронных спектров и электронной структуре этих биологически важных соединений (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). При исследовании поляризованной люминесценции порфиринов в замороженных стеклообразных растворах мы обнаружили новые свойства анизотропии излучения, подробное изучение которых, возможно, приведет к решению ряда тонких вопросов строения молекул порфиринов. В данном сообщении речь идет о зависимости поляризации флуоресценции от времени воздействия возбуждающего света при низких температурах.

Измерение степени поляризации флуоресценции производилось на обычной спектрополяриметрической установке с двумя монохроматорами (линейная дисперсия 16 А/мм). Флуоресценция возбуждалась монохроматическим линейно поляризованным светом с вертикальным направлением колебаний электрического вектора и наблюдалась под углом 40° к потоку возбуждающего света. Источником возбуждающего света служила ксеноновая лампа ДКсШ-1000. Степень поляризации измерялась с помощью цифрового динамического фотоэлектрического способа измерения (<sup>3</sup>). Исследовались растворы порфиринов в смеси эфир — петролейный эфир (фракция 70—100°С) — изопропиловый спирт в объемном соотношении 5 : 5 : 2 с концентрацией 10<sup>-6</sup>—10<sup>-7</sup> мол/л. Эта смесь дает устойчивые прозрачные стекла при 77° К.

Было обнаружено, что флуоресценция этиопорфирина I, тетрабензопорфина и фталоцианина в замороженном стекле при возбуждении поляризованным монохроматическим светом значительно деполаризуется со временем. Если в начальный момент времени степень поляризации положительна, то она постепенно уменьшается по закону, близкому к экспоненциальному и асимптотически приближается к некоторому предельному значению. Время достижения этого предельного значения зависит от интенсивности возбуждающего света. В условиях нашего эксперимента наблюдаемый эффект разыгрывается за время порядка десятков минут. Если начальное значение  $P$  отрицательно, то со временем оно уменьшается по абсолютной величине, переходит через 0, становится положительным и также асимптотически приближается к некоторому предельному значению. На рис. 1 представлены соответствующие экспериментальные данные.

Скорость изменения степени поляризации флуоресценции со временем тем больше, чем больше интенсивность возбуждающего света (см. рис. 1а, 1—4). Установившееся в результате временных изменений значение степени поляризации, которое мы будем называть стационарным  $P_{ст}$  не зависит от интенсивности возбуждающего света. Значение  $P_{ст}$  зависит от длины волны возбуждающего света, но эта зависимость значительно менее резкая, чем для начальных величин степени поляризации. Образец сохраняет приобретенные в результате облучения линейно поляризованным монохроматическим светом поляризационные свойства при выдержке его в темноте. Так, для тетрабензопорфина после установления  $P_{ст} = 8\%$  и прекращения облучения на 1 час было получено  $P = 8,1\%$ , что в пределах ошибки измерений равно  $P_{ст}$ .

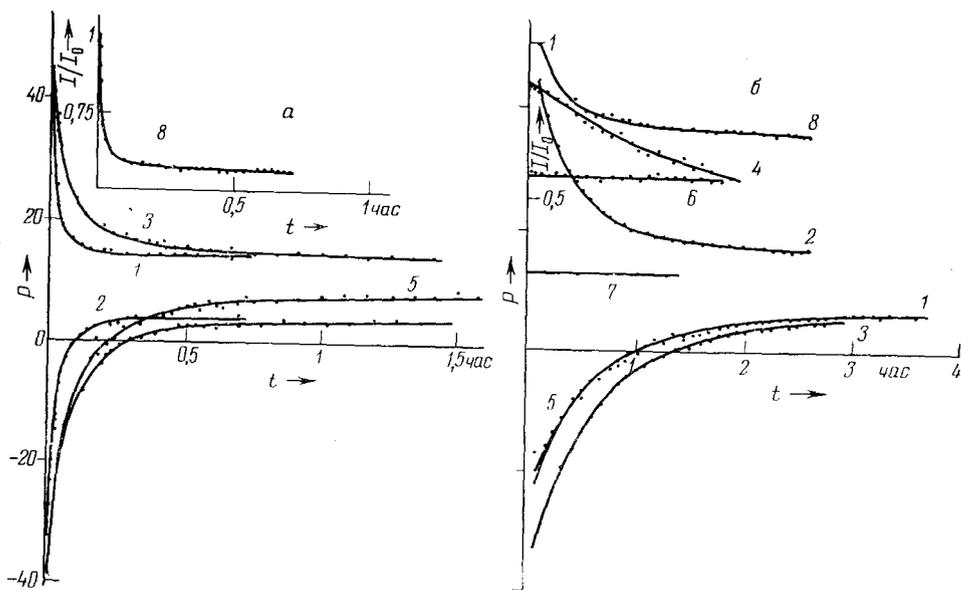


Рис. 1. Изменение степени поляризации (1—5, 1'—7') и интенсивности флуоресценции (6, 8') растворов тетрабензопорфина (1—6), этиопорфина I (1'—3', 8'), фталоцианина (4', 5'), хлорина (6') и Zn-этиопорфина I (7') при 77° K от продолжительности воздействия света возбуждения. Условия получения зависимостей:

Кривые	$\lambda_{\text{фл.}}$ , м $\mu$	$\lambda_{\text{возб.}}$ , м $\mu$	$\Delta\lambda$ , м $\mu$	Кривые	$\lambda_{\text{фл.}}$ , м $\mu$	$\lambda_{\text{возб.}}$ , м $\mu$	$\Delta\lambda$ , м $\mu$
1, 3, 6	657,5	428,1	1,6	4'	692,2	684,8	1,5
2, 4	657,5	413,5	1,6	5'	692,2	653,5	1,5
5	657,5	601,3	1,6	6'	632,7	491,0	1,5
1', 3', 8'	618,7	525,8	1,9	7'	575,1	412,0	1,9
2'	618,7	420,3	1,9				

Кривые 3, 4 получены при ослаблении света возбуждения светофильтром HC-7.

Если после достижения  $P_{\text{ст}}$  изменить  $\lambda_{\text{возб}}$  так, чтобы соответствующий молекулярный осциллятор поглощения был перпендикулярен первоначальному, то в начальный момент времени поляризация получается высокой и снова наблюдается деполаризация со временем, причем начальное значение  $P$  может превышать по абсолютной величине теоретически предельные значения для совокупности хаотически ориентированных осцилляторов ( $1/2$  и  $-1/3$ ). При переходе к неполяризованному возбуждающему свету и регистрации флуоресценции под углом  $90^\circ$  к направлению луча возбуждения эффект зависимости  $P$  от времени сохраняется.

Наряду с изменением степени поляризации флуоресценции наблюдается уменьшение ее интенсивности на 20—40%, но выцветания пигментов не наблюдается. Последнее было доказано повторными изменениями длины волны возбуждающего света после установления стационарного режима: для данной  $\lambda_{\text{возб}}$  начальное значение интенсивности флуоресценции остается постоянным.

Эффект не наблюдается для симметричных и асимметричных металлопорфиринов (Zn- и AlBr-этиопорфирин, I, Zn-тетрафенилпорфин, Zn-триазатетрабензопорфин) и у безметаллических соединений с гидрированным пиррольным кольцом (хлорин, хлорин  $e_6$ ).

Выполненное исследование позволило сделать три вывода.

1) Деполаризация обусловлена изменением распределения осцилляторов поглощения в пространстве и не обусловлена необратимой фотодест-

рукцией. Первоначальное хаотическое распределение осцилляторов поглощения в любом изотропном растворе под действием света со временем существенно изменяется, но их количество остается постоянным.

2) Как показывают опыты с металлопорфиринами и хлоринами, перориентация молекулярных осцилляторов связана с перемещением имино-водородов в центре порфиринового кольца. В молекулах металлопорфиринов такой возможности нет, в молекулах хлоринов возможно противоположное и соседнее расположение центральных протонов, но невозможно попарное перемещение протонов от одной пары атомов азота к другой.

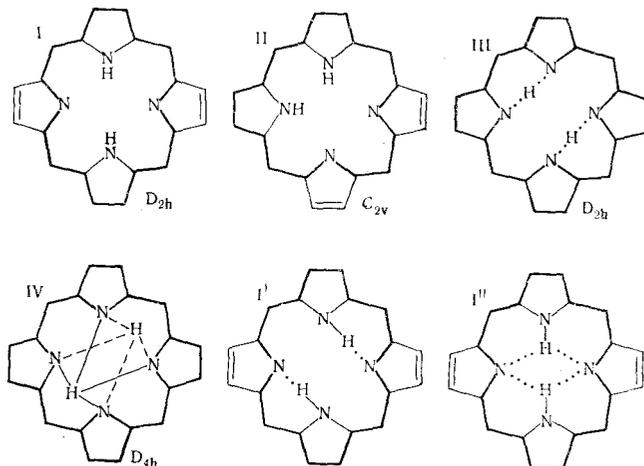


Рис. 2. Возможные изомерные формы молекулы порфина

3) Как следует из неизменности поляризации при выдерживании образца в темноте после достижения стационарного анизотропного распределения, имино-водороды при низкой температуре остаются жестко фиксированными у своих атомов азота в течение десятков минут. Этот вывод согласуется с данными я.м.р. для тетрафенилпорфина, полученными в работе (4), где при температуре  $-80^{\circ}\text{C}$  обнаружена неэквивалентность «пиррольных» и «пирролининовых» колец. При комнатной температуре эта неэквивалентность в спектрах я.м.р. не проявляется, что свидетельствует о сравнительно быстрых перемещениях протонов в центре порфиринового кольца (4-7), время жизни конфигурации с фиксированными протонами при комнатной температуре не превышает  $10^{-2}$  сек. (7). Вместе с тем спектральные (8) и особенно поляризационные (9, 10) данные отчетливо показывают, что это время больше времени жизни нижнего синглетного возбужденного состояния (около  $10^{-8}$  сек.)\*.

Мы видим, что наши результаты имеют непосредственное отношение к проблеме NH-изомерии (или таутомерии) в молекулах порфиринов. Рассмотрим этот вопрос несколько более подробно (см. также (13, 14)).

Химическими данными надежно установлено, что различные порфирины являются производными порфина, молекула которого состоит из четырех пиррольных колец, соединенных метиновыми мостиками в макроциклическую сопряженную систему (см. рис. 2). В центре молекулы безметалльного порфина имеются два атома водорода. Однако химические данные не в состоянии определить характер связи центральных водородов с макроциклом и здесь очевидна необходимость привлечения физических методов исследования.

\* Следует отметить также, что большая длительность существования фиксированной конфигурации, установленная в наших опытах и опытах по я.м.р. (4), подвергает сомнению результаты работ (11, 12), где наблюдалась при  $90^{\circ}\text{K}$  деполаризация фосфоресценции порфиринов по мере затухания и по этим данным время жизни фиксированной конфигурации оценивалось как  $10^{-3}$  сек.

В принципе возможны следующие NH-изомеры порфина: изомер I с противоположным расположением протонов (симметрия  $D_{2h}$ ), изомер II с соседним расположением протонов (симметрия  $C_{2v}$ ), изомер III с мостиковой структурой (симметрия  $D_{2h}$ ), изомер IV с протонами вне плоскости молекулы (симметрия  $D_{4h}$ ), а с учетом внутримолекулярной водородной связи, крайним случаем которой является структура III, следует иметь в виду также структуры I' и I''<sup>(13)</sup>. При этом мы предполагаем, что все атомы скелета молекулы расположены в одной плоскости. Описанные структуры остаются предметом дискуссии (за исключением структуры IV, которая отвергается поляризационными данными<sup>(9, 10)</sup>). Рентгеноструктурные данные<sup>(15)</sup> для тригональных кристаллов тетрафенилпорфина являются наиболее убедительным свидетельством в пользу структуры I (или ее вариантов), сторонниками которой являются и авторы настоящей статьи<sup>(10, 13)</sup>. Поэтому и данные я.м.р. об эквивалентности пиррольных колец при комнатной температуре мы интерпретировали как результат попарного перемещения протонов.

Таким же образом можно пытаться объяснить полученные поляризационные зависимости. В замороженном стеклообразном твердом растворе центральные протоны фиксированы жестко и молекулярные осцилляторы закреплены в определенных направлениях, будучи распределены в пространстве хаотически. Если при поглощении света возникает малая вероятность попарного перемещения протонов, т. е. поворота системы молекулярных осцилляторов на  $90^\circ$  относительно молекулярных осей, то в совокупности осцилляторов под действием светового луча будет наводиться анизотропия. После первого поворота возможен второй, который, в силу геометрии молекулы, скелет которой остается жестко фиксированным в матрице растворителя, является «обратным». Стационарный режим достигается тогда, когда число прямых переходов равно числу обратных.

Большинство полученных экспериментальных результатов удовлетворительно описывается этим простым механизмом, однако имеется результат, который, по-видимому, указывает на большую сложность явления. А именно, оказалось, что  $P_{ст}$  зависит от длины волны испускания в пределах (0-0)-полосы спектра флуоресценции, что свидетельствует о наличии разных типов центров и более сложных превращениях в совокупности растворенных молекул. В связи с этим вновь возникает вопрос о возможности существования изомеров II (рис. 2). Однако отсутствие временной зависимости степени поляризации флуоресценции у хлоринов говорит против этого, так как хлорины не отличаются от порфиринов по возможности образовывать такие изомеры. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Институт физики  
Академии наук БССР  
Минск

Поступило  
11 IX 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, УФН, 79, 173 (1963). <sup>2</sup> Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, 1968. <sup>3</sup> И. Е. Залесский, Журн. прикл. спектроскоп., 17, № 6 (1972). <sup>4</sup> C. B. Storm, Y. Teklu, J. Am. Chem. Soc., 94, 1745 (1972). <sup>5</sup> E. D. Becker, R. B. Bradley, C. J. Watson, J. Am. Chem. Soc., 83, 3743 (1961). <sup>6</sup> L. E. Webb, E. V. Fleischer, J. Chem. Phys., 43, 3100 (1965). <sup>7</sup> К. Н. Соловьев, В. А. Машенков и др., Журн. прикл. спектроскоп., 13, 339 (1970). <sup>8</sup> J. G. Erdman, A. H. Corwin, J. Am. Chem. Soc., 68, 1885 (1946). <sup>9</sup> А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович, К. Н. Соловьев, ДАН, 128, 540 (1959). <sup>10</sup> Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Оптика и спектроскопия, 10, 750 (1961). <sup>11</sup> А. И. Пацко, Кандидатская диссертация, Минск, 1967. <sup>12</sup> Г. П. Гуринович, Докторская диссертация, Минск, 1968. <sup>13</sup> К. Н. Соловьев, О строении молекул порфина и его производных, Препринт Инст. физики АН БССР, Минск, 1969. <sup>14</sup> E. V. Fleischer, Accounts Chem. Res., 3, 105 (1970). <sup>15</sup> S. Silvers, A. Tulinsky, J. Am. Chem. Soc., 86, 927 (1964).