

УДК 535.34

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ВЫЖИГАНИЕ ПРОВАЛОВ В СПЕКТРЕ ГИДРОИОДИРОВАННОГО ПОРФИРИНА

М. А. Дробижев, М. Н. Сапожников

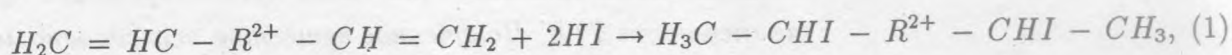
Впервые проведена реакция присоединения HI к винильным заместителям дикатиона протопорфирина при температуре 77 К. Полученное вещество исследовано лазерными методами селективного возбуждения флуоресценции и выжигания провала при гелиевых температурах.

В работе исследована молекула порфирина, имеющая в своей структуре тяжелые атомы иода. Твердые растворы таких молекул могут представлять интерес с точки зрения возможного двухфотонного выжигания провала в спектрах поглощения, поскольку эти молекулы должны обладать высоким квантовым выходом интерконверсии.

Молекулы, представляющие собой открытую линейную цепь с двойной связью $C=C$, способны при понижении температуры вступать в реакцию присоединения с галогеноводородами [1]. Присоединение происходит по месту двойной связи, которая становится одинарной. Роль низкой температуры заключается в стабилизации комплекса реагентов. Обычно скорость реакции присоединения уменьшается в ряду $HI > HBr > HCl$.

Из известных природных порфиринов только протопорфирин и его производные имеют в боковых заместителях двойные связи $C=C$ [2]. Следовательно, только этот порфирин может теоретически вступать в реакцию присоединения с галогеноводородами. В кислых растворах ($pH < 3$) порфирины присоединяют два дополнительных протона в центр молекулы, превращаясь в дикатион [2]. При этом симметрия молекулы повышается с группы D_{2h} до D_{4h} и длинноволновый спектр поглощения превращается из четырехполосного в двухполосный, т.е. становится подобным спектру металлопорфиринов [2]. Длинноволновая полоса соответствует чисто электронному переходу, а коротковолновая – первому вибронному переходу 0-1.

Мы исследовали спектры диметилового эфира дикатиона протопорфирина IX ($H_4^{2+}PP$) в этаноле с добавками HCl , HBr , HI и H_2SO_4 . Длинноволновая полоса поглощения всех растворов, замороженных до 5 K, имеет максимум на 598 нм. Обнаружено, что после трех-четырех процедур замораживания до 77 K и размораживания спектр поглощения смещается на 10 нм в синюю область в случае раствора с добавкой HI . В растворах с другими добавками такого смещения не наблюдается. Как известно, спектр поглощения дикатиона протопорфирина смещен относительно спектров других порфиринов, не имеющих винильных заместителей, на 10 – 13 нм в красную область [2]. Это смещение объясняется увеличением сопряжения π -связей в молекуле протопорфирина [3]. Следовательно, наблюдаемые спектральные изменения указывают на протекание реакции:



где R^{2+} – тетрапиррольное кольцо дикатиона протопорфирина.

Присоединение тяжелого атома йода к молекуле $H_4^{2+}PP$ должно повлиять на частоты молекулярных колебаний. Поэтому мы исследовали тонкоструктурные спектры флуоресценции этой молекулы в сравнении с исходным $H_4^{2+}PP$.

Для возбуждения флуоресценции и выжигания провала использовался лазер на красителе родамин 6G с шириной линии $\sim 0,8 \text{ см}^{-1}$, накачиваемый лазером на парах меди. Возбуждение производилось в области перехода 0-1 в диапазоне 5710–5740 Å для гидроиодированного порфирина и 5779–5782 Å для исходного порфирина. Регистрация осуществлялась в области перехода 0-0 при 7 K с помощью монохроматора с разрешением 1 Å. При таком селективном возбуждении флуоресценции разности между частотами бесфононных линий, наблюдаемых в области перехода 0-0, и частотой лазера дают частоты колебаний молекулы в возбужденном состоянии [4].

Спектры представлены на рис. 1 в зависимости от $\nu_L - \nu$, где ν_L – частота возбуждения. Видно, что в области $\Delta\nu$ 500 – 800 см^{-1} спектры в общем сходны по структуре, за исключением того, что в спектре гидроиодированного порфирина практически не наблюдаются линии на частотах 612 и 620 см^{-1} , имеющиеся в спектре $H_4^{2+}PP$, и наоборот, регистрируются две слабые линии на 573 и 600 см^{-1} , отсутствующие в спектре $H_4^{2+}PP$.

В исследованной области $\Delta\nu$ существует только одно колебание, наблюдаемое в спектрах резонансного комбинационного рассеяния металлокомплексов порфирина, отвечающее колебанию C_bS (где S – боковой заместитель) с частотой 585–609 см^{-1} (в

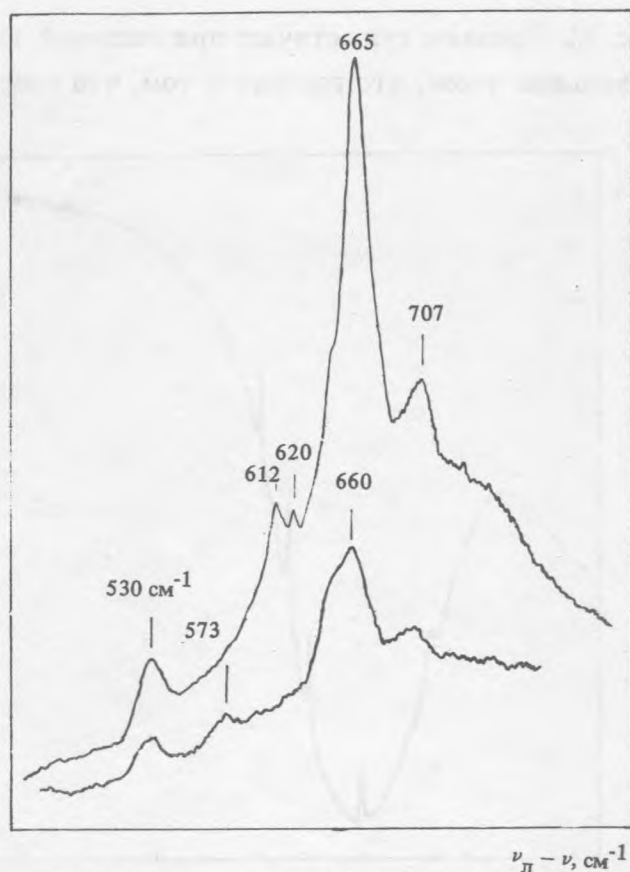


Рис. 1. Спектры флуоресценции дикатиона протопорфирина в этаноле с добавкой HCl (1) и гидроиодированного дикатиона протопорфирина в этаноле с добавкой HI (2) в области чисто электронного перехода при селективном лазерном возбуждении в области вибронного перехода соответственно на длинах волн 5779 и 5710 \AA . Цифры у пиков указывают частоты колебаний молекул в возбужденном электронном состоянии в cm^{-1} .

зависимости от типа металлов и лигандов) [5]. Если предположить, что для дикатиона протопорфирина в возбужденном состоянии частота этого колебания равна 612 cm^{-1} (рис. 1, спектр 1) (для дикатиона этиопорфирина в основном состоянии она равна 607–613 cm^{-1} [6]), то вполне закономерно ее уменьшение до 573 cm^{-1} (рис. 1, спектр 2) при включении тяжелых атомов йода в винильные заместители протопорфирина.

Мы обнаружили возможность выжигания стабильных провалов в спектре поглощения гидроиодированного порфирина, полученного в реакции (1). Провалы выжигались перестраиваемым лазером на красителе в полосе чисто электронного перехода в области 5865–5947 \AA . Наиболее эффективно выжигание происходило в длинноволновой области

при $\lambda \geq 589$ нм (рис. 2). Провалы существуют при гелиевой температуре, по крайней мере, в течение нескольких часов, что говорит о том, что скорость обратной реакции мала.



Рис. 2. Провалы, выжженные на разных частотах в спектре пропускания гидрохлорированного дикатиона протопорфирина. Каждый провал выжигался в течение 10^3 с при плотности мощности лазерного излучения на образце ~ 300 мВт/см².

Предлагаемый нами механизм выжигания, как и для $H_4^{2+}PP$, состоит в фотопереносе электрона от противоиона (в данном случае от I^-) на возбужденную молекулу дикатиона [7].

Для выяснения конкретного механизма переноса электрона мы исследовали методом [8] зависимость скорости выжигания от частоты поглощенного кванта. Эксперименты показали, что скорость выжигания провала не зависит от длины волны лазера в области 589 – 595 нм и равна $k \simeq (7 \pm 3) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при плотности мощности лазерного излучения на образце 300 мВт/см². В более коротковолновой области на длине волны $\lambda = 5865 \text{ \AA}$ скорость выжигания оказывается примерно на порядок меньше ($k \simeq 10^{-2} \text{ с}^{-1}$). Это может быть связано с тем, что регистрируемая полоса поглощения (рис. 2) состоит из двух

неразрешенных полос, обусловленных расщеплением полосы чисто электронного перехода из-за снятия двукратного вырождения электронного уровня молекулы порфирина в поле растворителя [8]. При этом в коротковолновой полосе провал не выжигается, так как она, в отличие от длинноволновой полосы, является однородной вследствие быстрой пикосекундной релаксации на соседний нижний электронный уровень, как в случае *Mg*-порфирина, где указанные полосы разрешаются при охлаждении раствора до 5 K [9].

Возможные механизмы фотопереноса электрона в системе, аналогичной нашей, обсуждались в работе [10], где изучался перенос электрона от иона CCl_4^- на Zn^{2+} -гематопорфирин в стеклообразной матрице при 77 K. Авторы [9] рассмотрели прямой фотостимулированный перенос с более низкого электронного уровня донора на более высокий уровень акцептора и непрямой процесс, когда сначала энергия электронного возбуждения акцептора передается донору, а затем происходит перенос электрона с возбужденного уровня донора на акцептор.

В нашей системе непрямой механизм невозможен, так как у иона I^- нет связанных возбужденных состояний. В случае же прямого фотостимулирования скорость переноса электрона, согласно [10], возрастает с частотой возбуждающего света. Поскольку наши эксперименты показали, что эта скорость не зависит от частоты лазера, то, вероятно, выжигание провала происходит в результате туннелирования электрона из основного состояния донора I^- на освободившуюся после электронного возбуждения вакантную орбиталь дикатиона протопорфирина. В этом случае зависимость скорости переноса электрона от частоты возбуждающего света описывается при низкой температуре распределением Пуассона [11]. Оценка показывает, что, согласно этому механизму, изменение длины волны возбуждающего света в области неоднородной полосы поглощения нашей системы может привести к изменению скорости туннелирования всего лишь примерно на 5%, то есть скорость выжигания практически не должна зависеть от температуры, что и наблюдается в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сергеев Г. Б. Современные проблемы физической химии, 4, 20 (1970).
- [2] Falk J. E. Porphyrins and Metalloporphyrins, New York, Elsevier, 1964.
- [3] Соловьев К. Н., Гладков Л. Л., Старухин А. С., Шкирман С. Ф. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния, Минск, Наука и техника, 1985.

- [4] Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах, ред. В. М. Агранович и Р. М. Хохштрассер, Москва, Наука, 1987.
- [5] Choi S. and Spigo T. G. J. Am. Chem. Soc., **105**, 3683 (1983).
- [6] Романовский Ю. В., Быковская Л. А., Персонов Р. И. Биофизика, **26**, 621 (1981).
- [7] Drobizhev M. A. and Sapozhnikov M. N. Roy. Soc. Chem., Spec. Publ., **94**, 457 (1991).
- [8] Дробижев М. А., Новиков А. В., Сапожников М. Н. Препринт ФИАН N 79, М., 1989.
- [9] Сапожников М. Н. Докторская диссертация, ФИАН, 1990.
- [10] Brickenstein E. Kh., Kozhushner M. A., and Khairutdinov R. F. Chem. Phys., **91**, 133 (1984).
- [11] Ulstrup J. and Jortner J. J. Chem. Phys., **63**, 4358 (1975).

Поступила в редакцию 13 сентября 1993 г.