

А. С. СТАРУХИН, К. Н. СОЛОВЬЕВ,
И. В. СТАНИШЕВСКИЙ, А. М. ШУЛЬГА

ТОНКОСТРУКТУРНЫЕ СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИНА ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ И 4,2 К

1. Применение методов молекулярной спектроскопии к исследованию хлорофиллоподобных молекул позволило получить ряд ценных сведений о строении и свойствах таких молекулярных систем. Предложенный относительно недавно метод получения тонкоструктурных спектров многоатомных молекул в произвольных растворителях при селективном возбуждении и 4,2 К [1] оказался высокоэффективным при исследовании спектров порфина, его ближайших аналогов и их дейтеропроизводных [2], а также при получении структурных спектров хлорофилла и его ближайших аналогов.

Исследования тонкоструктурных спектров металлопорфиринов с помощью селективного лазерного возбуждения в системах с сильным неоднородным уширением мы начали с комплексов незамещенного порфина — простейших объектов данного типа. Структура их спектров может служить основой для понимания спектрально-люминесцентных характеристик более сложных биологически активных соединений. В настоящей работе мы уделяем основное внимание двум вопросам: 1) влиянию экстра-лигандов на вибронные спектры металлокомплексов порфина и 2) поляризации индивидуальных бесфононных линий (БФЛ) в спектрах испускания металлопорфиринов. Отметим, что в [3, 4] было отмечено влияние дополнительного комплексообразования на спектры Mg- и Zn-порфина в матрицах Шпольского. Поляризационным характеристикам спектров поглощения Pd-порфина в монокристаллических матрицах Шпольского (по спектрам возбуждения фосфоресценции) и Zn-порфина в кристаллах ароматических углеводородов посвящены работы [5, 6].

В настоящей работе получены тонкоструктурные вибронные спектры ряда металлокомплексов порфина (Mg-порфина (Mg-П), Zn-порфина (Zn-П), Pd-порфина (Pd-П) и Pd-порфина- d_{12} (Pd-П- d_{12}) в различных растворителях (толуол, толуол—тетрагидрофуран (1:1), толуол—пиридин (1:1) и др.) при селективном лазерном возбуждении и 4,2 К.

2. Для исследования тонкоструктурных спектров флуоресценции при селективном возбуждении использовалась установка, собранная на базе спектрометра ДФС-24. Источником монохроматического возбуждения спектров флуоресценции служил перестраиваемый оптический квантовый генератор (ОКГ) с распределенной обратной связью на красителе (родамин-6Ж). Полуширина линии возбуждения составляла 1 Å. Накачка ОКГ на красителе осуществлялась второй гармоникой ОКГ ЛТИПЧ-8, который работал с частотой 12,4 Гц. Образцы помещались в оптический гелиевый криостат, где поддерживалась температура жидкого гелия. Методика поляризационных измерений практически иден-

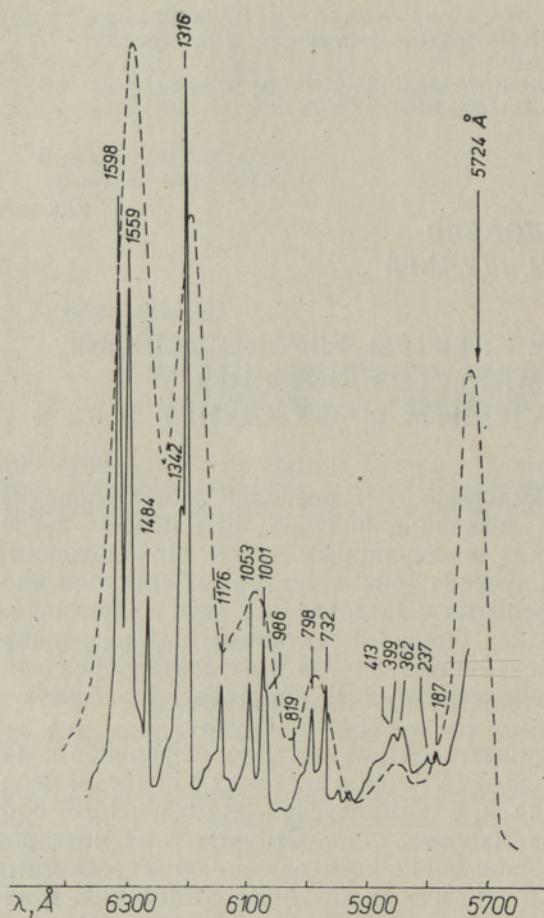


Рис. 1. Тонкоструктурный электронно-колебательный спектр флуоресценции Mg-порфина в пленке поливинилбутирала при селективном лазерном возбуждении (сплошная линия) $\lambda_{\text{возб}} = 5724 \text{ \AA}$ и бесструктурный спектр флуоресценции (штриховая линия) при возбуждении излучением ксеноновой лампы в область полосы Sore.

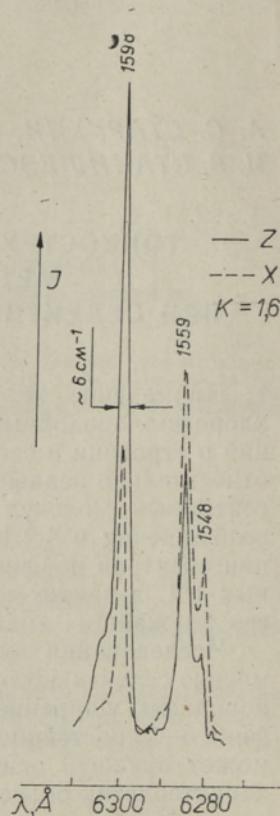


Рис. 2. Участок спектра флуоресценции Mg-порфина при двух ориентациях анализатора (Z- и X-компоненты без учета поправки на поляризующее действие установки), K — поправочный коэффициент.

тична описанной в [2]. Mg-П вводили в прозрачную пленку поливинилбутирала с концентрацией 10^{-5} моль/л также по методике [2].

3. Тонкоструктурные спектры флуоресценции всех исследованных соединений были получены при возбуждении в длинноволновый край 0—0-перехода. На рис. 1 показан спектр флуоресценции Mg-П в пленке поливинилбутирала. Там же пунктирной линией обозначен спектр Mg-П при широкополосном возбуждении в области полосы Sore. Данные о частотах нормальных колебаний, активных в вибронных спектрах перечисленных выше соединений, а также результаты измерений степени поляризации для индивидуальных БФЛ в спектре флуоресценции Mg-П приведены в таблице.

Таблица дополнена значениями частот и симметрией нормальных колебаний Pd-П из [7], где исследовались спектры резонансного комбинационного рассеяния (РКР) металлопорфиринов. Как видно из таб-

Частоты и симметрия нормальных колебаний металлокомплексов порфина и его дейтеропроизводных

Pd-порфин			Pd-порфин- d_{12}		Zn-порфин	Mg-порфин		
$\nu, \text{см}^{-1}$ вibr.	$\nu, \text{см}^{-1}$ РКР [7]	симмет- рия	$\nu, \text{см}^{-1}$ вibr.	$\nu, \text{см}^{-1}$ РКР [7]	$\nu, \text{см}^{-1}$ вibr.	$\nu, \text{см}^{-1}$ вibr.	$P, \%$	симмет- рия
—	200	B_{1g}	—	200	184	187	+15	A_g
270	—	—	268	—	—	237	—	—
390	390	A_{1g}	381	382	367	362	+25	A_g
412	—	—	390	—	408	399	-10	B_{1g}
428	—	—	390	—	420	413	-20	B_{1g}
[736	732	B_{1g}	662	663	[735	[732	+25	A_g
[736	732	A_{1g}	707	711	[735	[732	+25	A_g
802	804	A_{2g}	761	—	799	798	-30	B_{1g}
820	820	B_{2g}	767	—	822	819	-20	B_{1g}
1018	1018	A_{1g}	1012	1012	997	986	+25	A_g
1033	—	—	1024	—	1002	1001	+20	A_g
1061	1060	B_{1g}	771	775	[1058	[1053	+35	A_g
—	1070	A_{1g}	—	785	[1058	[1053	+35	A_g
—	1147	A_{2g}	—	—	1150	1146	-25	B_{1g}
[1194	1193	B_{1g}	969	968	[1180	[1176	+40	A_g
[1194	1193	B_{2g}	1024	1028	[1180	[1176	+40	A_g
[1327	1328	A_{2g}	1284	1284	[1323	[1316	-35	B_{1g}
[1327	1328	B_{2g}	[1328	[1326	[1323	[1316	-35	B_{1g}
[1358	1360	B_{1g}	[1328	[1326	1360	1355	+20	A_g
[1358	1360	A_{2g}	1198	1195	1348	1342	-20	B_{1g}
—	1379	A_{1g}	—	1368	—	—	—	—
—	1440	A_{1g}	—	1421	—	—	—	—
1498	1500	B_{1g}	1448	1448	1491	1484	+30	A_g
—	1559	A_{1g}	—	1529	—	—	—	—
1596	1592	A_{2g}	1572	1570	1570	1559	-35	B_{1g}
1631	1628	B_{1g}	1614	1612	1610	1598	+20	A_g

лицы, наши данные по спектрам флуоресценции Pd-П и Pd-П- d_{12} хорошо совпадают с данными по спектрам РКР [7]. Однако по сравнению с результатами работ [5, 6] имеется ряд труднообъяснимых расхождений.

Отметим, что далеко не все колебания, активные в спектрах РКР, активны в спектрах флуоресценции. По результатам [7] для Pd-П, к неактивным в вибронных спектрах можно отнести частоты 1070 (A_{1g}), 1147 (A_{2g}), 1379 (A_{1g}), 1440 (A_{1g}) и 1559 (A_{1g}) см^{-1} . Следует отметить, что это преимущественно полносимметричные A_{1g} -колебания, что связывается нами с наличием квазизапрета 0—0-перехода и проявлением колебаний по механизму Герцберга—Теллера. Очевидно, A_{1g} -колебания слабо участвуют в вибронном смещении и неактивны в спектрах. Из полученных спектров были определены также частоты нормальных колебаний, неактивных в спектрах РКР Pd-П: 270, 412, 428 и 1033 см^{-1} .

4. Для выяснения влияния дополнительного комплексообразования нами были получены тонкоструктурные спектры Mg-П и Zn-П в чистом толуоле и в толуоле с добавками тетрагидрофурана и пиридина. Влияние экстра-лигандов на тонкоструктурные спектры металлопорфиринов изучим на примере Mg-П. Максимум 0—0-полосы флуоресценции Mg-П при 4,2 К в толуоле расположен около 5730 Å, в смеси толуол—тетрагидрофуран — вблизи 5830 Å, а в смеси толуол—пиридин — около 5940 Å. Спектры флуоресценции регистрировались при селективном возбуждении в указанные области. Частоты нормальных колебаний Mg-П при изменении 0—0-перехода вели себя следующим образом:

а) наибольшие изменения испытывали в области 0—500 см^{-1} ;

б) в области $500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ практически не менялись при добавках тетрагидрофурана и пиридина;

в) в области $1400\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ понижались до $5\text{--}15\text{ см}^{-1}$.

Основной причиной этих сдвигов мы считаем ослабление связей Me--N при дополнительном комплексообразовании. Кроме того, в различных работах, посвященных тонкоструктурным спектрам порфиринов, применяются неодинаковые среды и добавки, что приводит к различной степени взаимодействия с экстра-лигандом и тем самым к расхождению значений колебательных частот до $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$.

5. Поляризационные измерения выполняли по методике [2]. На рис. 2 соответственно сплошной и пунктирной кривыми показаны интенсивности Z - и X -компонент вибронных линий в спектре флуоресценции. Там же дано значение поправочного коэффициента K . Измеренные с точностью до 5% значения степени поляризации P для индивидуальных БФЛ в спектре флуоресценции Mg-П в пленке поливинилбутирала приведены в таблице. Как видно, степень поляризации для колебаний с частотами 399, 413, 798, 819, 1146, 1316, 1342, 1559 см^{-1} имеет отрицательные значения, изменяющиеся от -10 до -35% . Положительные ее значения варьируют от $+15$ до $+40\%$. Все это говорит о том, что молекулы Mg-П в поливинилбутирале не обладают симметрией 4-го порядка. Сравнение с аналогичными данными для безметального порфина [3, 2] и с данными спектров РКР Cu-П и Pd-П [7] указывает на то, что плоскости симметрии в молекуле Mg-П в данной среде проходят не через метиновые мостики, а через атомы азота пиррольных колец. Наши данные подтвердили отнесение [7] колебаний металлопорфинов к типам симметрии B_{1g} и B_{2g} группы симметрии D_{4h} .

Приведенные результаты показывают эффективность метода тонкоструктурной спектроскопии селективного лазерного возбуждения для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий в молекулах типа Хл.

Работа выполнена в Центре криогенных исследований АН БССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Персонов Р. И., Альшиц Е. А., Быковская Л. А., Письма в ЖЭТФ, 15, вып. 10, 609—612 (1972).
2. Быковская Л. А., Градюшко А. Т., Персонов Р. И., Романовский Ю. В., Соловьев К. Н., Старухин А. С., Шульга А. М., Ж. прикладной спектроскопии, 29, № 6, 1088—1098 (1978).
3. Градюшко А. Т., Машенков В. А., Соловьев К. Н., Биофизика, 14, вып. 5, 827—835 (1969).
4. Jansen, G., Noort, M., Spectrochim. acta, A32, 747—753 (1976).
5. Kielman-van Luijt, E. C. M., Canters, G., J. Mol. Spectrosc., 78, № 3, 469—485 (1979).
6. Bohandy, J., Kim, B. F., Spectrochim. acta, A35, 415—420 (1979).
7. Solovyov, K. N., Gladkov, L. L., Gradyushko, A. T., Ksenofontova, N. M., Shulga, A. M., Starukhin, A. S., J. Mol. Struct., 45, 267—305 (1978).

Институт физики
Академии наук Белорусской ССР

A. S. STARUHHIN, K. N. SOLOVJOV,
I. V. STANISEVSKI, A. M. SULGA

**PORFIINI METALLIKOMPLEKSIIDE PEENSTRUKTUURSED
FLUORESTSENSISPEKTRID SELEKTIIVSEL LASERERGASTUSEL
TEMPERATUURIL 4,2 K**

On saadud Mg-porfiini, Zn-porfiini, Pd-porfiini ja Pd-porfiini- d_{12} peenstruktuursed elektronvõnkespektrid erinevates orgaanilistes lahustites selektiivsel laserergastusel temperatuuril 4,2 K ja uuritud ekstraligandide mõju Mg- ja Zn-porfiini normaalvõnkumiste sagedusele. Mõõdetud on polüvinüülbutüraalis lahustatud Mg-porfiini fluorestsentspekttri individuaalsete foononvabade joonte polarisatsiooniaste. On näidatud, et Mg-porfiini molekulid polümeerses kiles ei oma neljandat järku sümmeetriat ning deformatsiooni suund läbib pürroolirõngaste lämmastikuaatomeid.

A. S. STARUKHIN, K. N. SOLOV'EV,
I. V. STANISHEVSKIJ, A. M. SHUL'GA

**FINE-STRUCTURE FLUORESCENCE SPECTRA OF PORPHIN METAL COMPLEXES
UNDER A SELECTIVE LASER EXCITATION AT 4.2 K**

Fine-structure vibronic spectra of Mg, Zn, Pd porphins and Pd porphin- d_{12} in different organic solvents have been obtained under selective laser excitation at 4.2 K. The effect of extra ligands on the frequencies of normal modes active in the fluorescence spectra of Mg and Zn porphins has been investigated (the shifts observed reach 15 cm^{-1}). The values of the polarization degree have been measured for individual zero-phonon lines in the fluorescence spectrum of Mg porphin in polyvinylbutyral. The results are correlated with the data obtained earlier on the resonance Raman spectra of Pd porphin and Pd porphin- d_{12} . It is shown that the Mg porphin molecules in polymer film do not possess four-fold symmetry, the direction of deformation passing through opposite pyrrole rings.