

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КАТИОННЫХ ФОРМ мезо-ТЕТРАПРОПИЛПОРФИНА В НАНОПОРИСТОЙ СИЛИКАТНОЙ ГЕЛЬ-МАТРИЦЕ****С. М. Арабей<sup>\*</sup>, Д. В. Новик, Т. А. Павич, К. Н. Соловьев**

УДК.535.37

Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси,  
220072, Минск, просп. Независимости, 70; e-mail: arabei@imaph.bas-net.by

(Поступила 9 марта 2006)

Исследованы спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции при 300, 77 и 4.2 К силикатных гель-матриц, окрашенных мезо-тетрапропилпорфином путем их пропитки раствором пигмента. Сравнение полученных данных со спектрами поглощения в подкисленных растворах и анализ тонкоструктурных низкотемпературных вибронных спектров, а также учет полученных ранее данных для октаэтилпорфина в ксерогеле показали образование двух катионных форм мезо-тетрапропилпорфина в гель-матрице: коротковолновая форма имеет структуру дикатиона, а длинноволновая форма — монокатиона. Прослежены корреляции колебательной структуры спектров дикатионной формы с данными для дикатиона порфина и сделан ряд выводов о форме нормальных колебаний, активных в вибронных спектрах флуоресценции и поглощения исследованных катионных форм. Полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 оптимизирована геометрия дикатиона мезо-тетрапропилпорфина: наиболее устойчивой из возможных конформеров является структура дикатиона с седлообразной непланарностью макроцикла.

**Ключевые слова:** силикатная гель-матрица, мезо-тетрапропилпорфин, дикатион, монокатион, тонкоструктурный спектр флуоресценции, нормальные колебания, непланарные искажения.

*The fluorescence and fluorescence excitation spectra of silicate gel matrices, dyed with meso-tetrapropylporphin through impregnation by a pigment solution, have been investigated at 300, 77 and 4.2 K. Based on the comparison with acidified solution spectra and analysis of fine-structure low-temperature vibronic spectra, taking into account also the data obtained earlier for octaethylporphin in a xerogel, the occurrence of two cationic forms of meso-tetrapropylporphin in the gel matrix is shown: the short-wavelength form has the structure of a dication, and the long-wavelength form has that of a monocation. The correlations of the vibrational structure of the spectra of the dicationic form with the data for the porphin dication have been traced, and several conclusions have been inferred concerning the form of the normal modes active in the fluorescence and absorption spectra of the cationic forms under study. By the AM1 semi-empirical quantum-chemical method, the geometry of the meso-tetrapropylporphin dication has been optimized, the structure with the saddle-shaped non-planarity of the macrocycle being the most stable one of the possible conformers.*

**Keywords:** silicate gel matrix, meso-tetrapropylporphin, dication, monocation, fine-structure fluorescence spectra, normal modes, out-of-plane distortions.

**Введение.** Свойственные неорганическим силикатным нанопористым гель-матрицам, синтезированным золь-гель методом, повышенная механическая и лучевая стойкость, прозрачность в видимой и УФ областях спектра, легко регулируемая пористость, а также ярко выраженный капиллярный эффект определили значительный интерес к ним как новым функциональным наноструктурированным материалам, перспективным для использования в нано-, опто- и микроэлектронике. Широкие возможности варьирования конечных физико-химических свойств гель-систем определяются конкретными условиями золь-гель синтеза нанопористых материалов (выбором химической структуры исходных металлоалкоксидов, изменением концентрации реакционных компонентов, варьированием pH путем использования набора кислот-основных катализаторов, температуры синтеза, условий проведения сушки гелей и др.). Область возможных практических применений подобных неорганических гель-материалов существенно расширяется благодаря тому, что они могут окрашиваться органическими многоатомными молекулами (последнее воз-

**ELECTRONIC SPECTRA OF CATIONIC FORMS мезо-ТЕТРАПРОПИЛПОРФИНА В НАНОПОРИСТОЙ СИЛИКАТНОЙ ГЕЛЬ-МАТРИЦЕ**

**S. M. Arabei<sup>\*</sup>, D. V. Novik, T. A. Pavich, and K. N. Solovyov** (Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 70 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: arabei@imaph.bas-net.by)

можно, поскольку золь-гель синтез реализуется при температурах, близких к комнатной). Такие новые молекулярно-примесные неорганические материалы имеют перспективы использования в качестве лазерно-активных сред [1], светочувствительных материалов для оптической записи и обработки информации [2], ограничителей оптического излучения [3], сенсоров [4] и др.

Неорганические гель-матрицы могут удерживать в своих порах молекулы разных классов. Однако особый интерес представляют молекулы класса порфиринов, прежде всего из-за расширяющегося круга их практических применений [5]. В ряде работ было показано (см., например, [6—10]), что у свободных оснований порфиринов, внедренных в тетраэтоксисилановую (ТЭОС) гель-матрицу, происходит протонирование центральных атомов азота, т. е. образуются катионные формы. Причина этого — наличие гидроксильных групп на поверхности нанопор гель-матрицы, приводящее к ее относительно высокой кислотности. Именно ОН-группы придают поверхности нанопор гель-матрицы химическую активность к большинству примесных молекул. В случае свободных оснований порфиринов поверхностные гидроксилы и являются источником протонирования пирролениновых колец порфиринового макроцикла, механизм которого сводится к образованию водородных связей между ОН-группами гель-матрицы и центральными атомами азота примесной молекулы порфирина.

В [10] показано, что октаэтилпорфин ( $H_2OEP$ ) в силикатной ТЭОС гель-матрице образует помимо дикатионной ( $H_4OEP^{2+}$ ) устойчивую монокатионную ( $H_3OEP^+$ ) форму. При исследовании незамещенного порфина ( $H_2P$ ), внедренного в ТЭОС ксерогель [7], также указывалось на образование формы, подобной монокатионной ( $H_3P^+$ ), и предполагалось, что в процессе хранения ксерогеля имеет место депротонизация дикатионов  $H_4P^{2+}$ . Важно отметить, что в растворах монокатионные формы были обнаружены и исследованы только для  $\beta$ -алкилпроизводных порфиринов: в [11, 12] — монокатион ОЭП, в [13] — монокатион этиопорфирина. При этом такие монокатионы существуют только в специально подобранных смесях растворителей, в узком интервале рН, и их наблюдение представляет некоторые трудности, поскольку при понижении температуры они переходят в дикатионы. Исследование же порфиринов с четырьмя алкилзамещенными углеродными мостиками (*мезо*-замещение в пределах тетраалкилпорфиринового ряда от этила до *n*-октила) показало, что в кислых растворах они образуют только дикатионные формы [14]. Настоящая работа является продолжением исследований, выполненных в [9, 10], и касается изучения структурных (возможности существования монокатионной формы) и спектрально-люминесцентных свойств *мезо*-алкилзамещенного свободного основания порфина (*мезо*-тетрапропилпорфина,  $H_2TPP$ ) в нанопористой ТЭОС гель-матрице. Молекула  $H_2TPP$  выбрана в качестве объекта исследования потому, что ее электронные спектры поглощения и флуоресценции в нейтральных растворах тщательно изучены различными спектроскопическими методами и детально интерпретированы [15—17]. Спектрально-люминесцентные данные о дикатионе  $H_4TPP^{2+}$  (кислые растворы) ограничены сведениями о положении  $Q_{1,2}(0,0)$ -полосы поглощения [14, 18], наиболее интенсивной в видимой области спектра и гипсохромно смещенной относительно  $Q_x(0,0)$ -полосы поглощения  $H_2TPP$ .

**Методика эксперимента.** *мезо*-Тетрапропилпорфин синтезирован по известной методике [19]. Пигмент очищен хроматографией на окиси алюминия. Его химическая структура (рис. 1) подтверждена идентичностью полученных спектров поглощения с литературными данными.

В качестве исходного вещества для синтеза неорганической силикатной гель-матрицы использован тетраэтоксисилан (ТЭОС,  $Si(OC_2H_5)_4$ ). Жидкий ТЭОС смешивался с водно-спиртовой смесью в молярном соотношении ТЭОС:этанол:вода = 1:5:5. В дальнейшем реакционная смесь подвергалась хорошо известным процедурам золь-гель синтеза [20], в результате чего ТЭОС последовательно проходил стадии гидролиза и поликонденсации. Образованный твердый ТЭОС-ксерогель высушивался в течение нескольких суток при комнатной температуре и затем подвергался термообработке до 600 °С. Внедрение молекул  $H_2TPP$  в ТЭОС гель-матрицу осуществлялось путем пропитки *n*-октановым раствором. Последующая сушка образца (при комнатной температуре и атмосферном давлении) в течение нескольких суток позволила получить прозрачную, окрашенную *мезо*-алкилированным порфирином силикатную гель-матрицу, пригодную для спектрально-люминесцентных исследований.

Катионная форма *мезо*-тетрапропилпорфина в растворе получена путем его подкисления трифторуксусной кислотой ( $CF_3COOH$ ): к 10 мл нейтрального *n*-октанового раствора  $H_2TPP$  добавлялось 0.02 мл концентрированной  $CF_3COOH$  и затем смесь перемешивалась в течение нескольких минут.

Спектры поглощения при комнатной и азотной температурах измерены на спектрофотометре Cary 500-Scan. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции при комнатной, азотной и гелиевой температурах получены на спектральной установке, созданной на базе двух монохроматоров (регистрирующий монохроматор — двойной, с обратной линейной дисперсией  $\sim 8 \text{ \AA}/\text{мм}$ ).

Оптимизация химических структур молекул  $H_2TPP$ ,  $H_4TPP^{2+}$  и  $H_3TPP^+$  выполнена с использованием полуэмпирического квантово-химического метода AM1 (программа HyperChem (Hypercube, Inc.)).

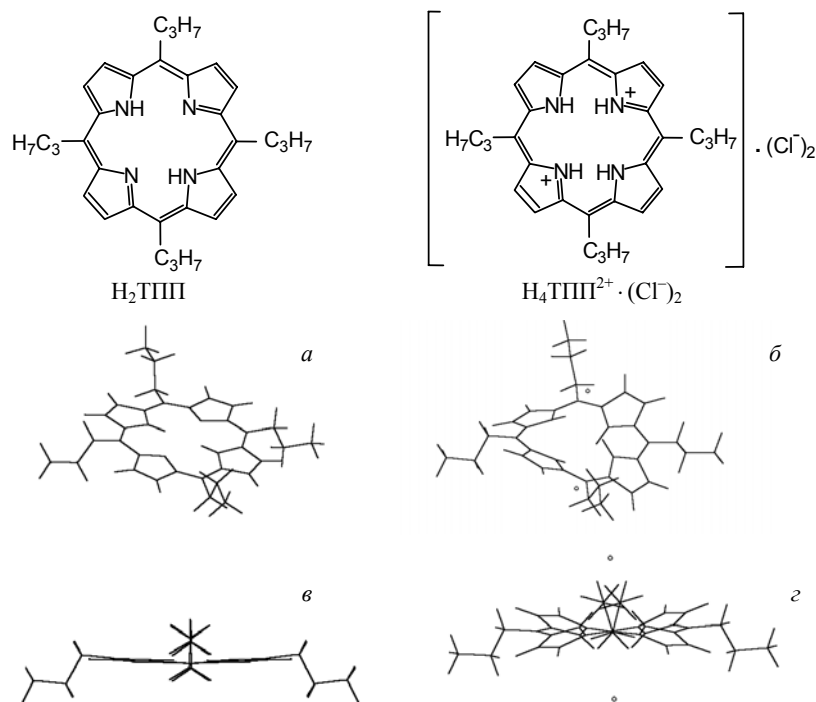


Рис. 1. Структурные формулы молекулы  $H_2TTPP$  и бисаддукта  $H_4TTPP^{2+} \cdot (Cl^-)_2$ , а также оптимизированные полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 их равновесные геометрии, изображенные в двух проекциях (*a*, *б* и *в*, *г*). Светлыми кружками показаны анионы  $Cl^-$

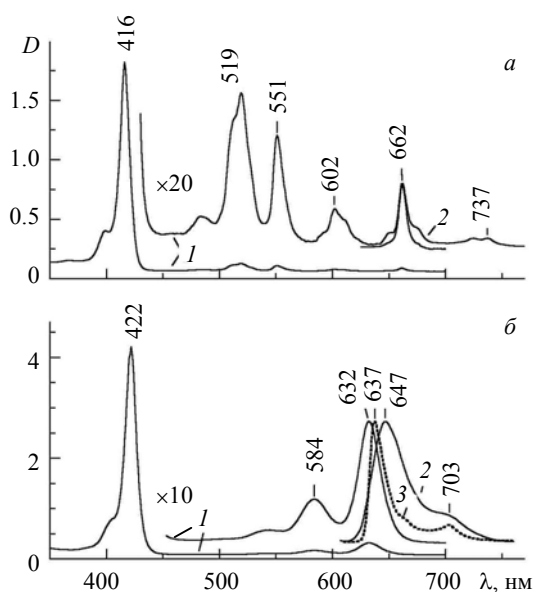
**Результаты и их обсуждение.** Рассмотрим вначале спектральные свойства  $H_2TTPP$  в нейтральном и кислом растворах. На рис. 2, *a* приведены спектры поглощения и флуоресценции  $H_2TTPP$  в *n*-октане при 300 К. Спектр поглощения имеет вид, характерный для свободных оснований мезо-тетраалкилзамещенных порфиринов. В видимой области спектра две полосы поглощения при 662 и 551 нм принадлежат чисто электронным  $S_1 \leftarrow S_0$ - и  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходам, имеющим колебательные спутники (полосы поглощения при 602 и 519 нм). На границе видимой и УФ областей расположена интенсивная полоса Соре при 416 нм.

Спектр поглощения  $H_4TTPP^{2+}$  в *n*-октане, содержащем добавку  $CF_3COOH$  (рис. 2, *б*), отличается от такового для  $H_2TTPP$  коротковолновым сдвигом длинноволновой полосы на  $\sim 30$  нм ( $\approx 700 \text{ см}^{-1}$ ) и ее уширением ( $\Delta\nu \approx 590 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $\Delta\nu \approx 190 \text{ см}^{-1}$ ). При этом  $Q_{1,2}(0,0)$ -полоса поглощения  $H_4TTPP^{2+}$  при 632 нм становится наиболее интенсивной в видимой области спектра (в отличие от очень слабой  $Q_{1,2}(0,0)$ -полосы  $H_4P^{2+}$  [21]). Нижний индекс 1,2 означает, что полоса соответствует  $S_1 \leftarrow S_0$ - и  $S_2 \leftarrow S_0$ -электронным переходам, имеющим одинаковые или близкие частоты (состояния  $S_1$  и  $S_2$  вырождены при наличии оси симметрии 4-го порядка или квазивырождены вследствие специфических взаимодействий в растворе).

Отметим, что квазизапрет  $Q_{1,2}(0,0)$ -полосы  $H_4P^{2+}$  объяснен в рамках так называемой четырехорбитальной модели как результат деструктивной интерференции моментов перехода одноэлектронных переходов  $1a_{1u} \rightarrow 4e_g$  и  $3a_{2u} \rightarrow 4e_g$  в выражении для полного момента  $Q \leftarrow G$ -перехода. Согласно этой модели, интенсивность  $Q_{1,2}(0,0)$ -полосы определяется различием энергий верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО)  $1a_{1u}$  и  $3a_{2u}$ . Однако в случае  $H_4OEP^{2+}$   $Q_{1,2}(0,0)$ -полоса усилена из-за повышения энергии  $1a_{1u}$ -орбитали вследствие наличия в структуре электронно-донорных этильных заместителей в  $\beta$ -положениях пиррольных колец [22]. У  $H_4TTPP^{2+}$  симметричное тетраалкильное замещение мостиковых атомов углерода, наоборот, повышает энергию  $3a_{2u}$ -орбитали (увеличивается электронная плотность на метиновых мостиках — местах локализации  $3a_{2u}$ -орбитали), что также приводит к снятию случайного  $3a_{2u} \rightarrow 1a_{1u}$  вырождения и значительно большему увеличению интенсивности длинноволновой полосы поглощения.

Хорошо известно, что на спектральное положение полос поглощения порфиринов в общем случае влияют периферийные и/или центральные заместители посредством донирования дополнительного заряда в порфириновый макроцикл или его акцептирования. Например, в случае как  $H_4TTPP^{2+}$ , так и  $H_4OEP^{2+}$ , т. е. независимо от положения мест алкилирования макроцикла,  $Q_{1,2}(0,0)$ -полоса поглощения претерпевает коротковолновый сдвиг при образовании дикатионной формы. Это связано с повышением симметрии сопряженной системы — эквивалентностью четырех пиррольных колец. Гипсохромный сдвиг  $Q_{1,2}(0,0)$ -полосы частично компенсируется ее батохромным сдвигом в случае дополнительного симметричного  $\beta$ -окта-

или *мезо*-тетраалкилзамещения, т. е. донирования электронной плотности в макроцикл (без искажения его планарного строения). Параллельно отметим, что для дикатионов *мезо*-тетраарилпорфиринов характерен



длинноволновый сдвиг  $Q_{1,2}(0,0)$ -полосы (например, полоса поглощения дикатиона тетрафенилпорфина ( $H_4TFP^{2+}$ ) смещена батохромно на  $\sim 300\text{ см}^{-1}$  относительно  $Q_x(0,0)$ -полосы  $H_2TFP$  [6, 13, 14, 18, 23—28]). Различие между *мезо*-тетраалкил- и *мезо*-тетраарилзамещением в поведении их спектров связано в первую очередь с наличием эффекта сопряжения  $\pi$ -систем фенильных колец и порфиринового макроцикла. Некопланарность фенильных колец молекулы  $H_2TFP$  порфириновой плоскости усиливается у  $H_4TFP^{2+}$  и обуславливает длинноволновый сдвиг полос поглощения, который не компенсируется гипсохромным смещением, вызванным депротонированием центра молекулы. Этот вопрос рассмотрен квантово-химически в работе [29].

Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2, 3) *мезо*-тетрапропилпорфина в *n*-октане (а) и *n*-октане+ $CF_3COOH$  (б) при 300 (1, 2) и 4.2 К (3)

Спектры флуоресценции *мезо*-тетрапропилпорфина в нейтральном и подкисленном *n*-октане существенно различаются даже при комнатной температуре (рис. 2, кривые 2). 0—0-Полоса спектра флуоресценции  $H_4TTP^{2+}$  заметно уширена ( $\Delta\nu \approx 800\text{ см}^{-1}$ ), а ее максимум сдвинут относительно максимума  $Q_{1,2}(0,0)$ -полосы поглощения на  $\sim 350\text{ см}^{-1}$  (стоксов сдвиг) (для  $H_2TTP \sim 200$  и  $\sim 10\text{ см}^{-1}$  соответственно). Насколько нам известно, только для  $H_4TFP^{2+}$  и его производных — дикатионов *мезо*-тетраарилпорфиринов — наблюдаются большее уширение спектра флуоресценции и больший его стоксов сдвиг [6, 13, 18, 27, 28]. При понижении температуры до гелиевой 0—0-полоса флуоресценции  $H_4TTP^{2+}$  гипсохромно смещается до 637 нм (рис. 2, б, кривая 3) и сужается практически вдвое ( $\Delta\nu \approx 390\text{ см}^{-1}$ ). При этом в отличие от  $H_2TTP$ , спектр флуоресценции которого в *n*-октане при 77 и 4.2 К имеет квазилинейчатую структуру [17, 30], низкотемпературный спектр флуоресценции  $H_4TTP^{2+}$  в подкисленном *n*-октановом растворе остается широкополосным. Как показали эксперименты, использование селективного лазерного возбуждения (He—Ne-лазер,  $\lambda_{\text{возб}} = 632.8\text{ нм}$ ) при 4.2 К также не приводит к возникновению тонкоструктурного спектра флуоресценции  $H_4TTP^{2+}$  в *n*-октане+ $CF_3COOH$ . Отсутствие высоко разрешенных спектров флуоресценции и поглощения (возбуждения флуоресценции) свидетельствует о значительном однородном уширении спектральных полос  $H_4TTP^{2+}$  в замороженном до гелиевой температуры подкисленном *n*-октановом растворе, что можно связать с сильным электрон-фононным взаимодействием примеси и матрицы.

На рис. 1 изображены оптимизированные полумпирическим квантово-химическим методом AM1 равновесные химические структуры нейтральной и дикатионной форм *мезо*-тетрапропилпорфина в двух проекциях (рис. 1, в, г соответствуют такой ориентации порфириновых макроциклов, когда плоскость, содержащая четыре атома углерода метиновых мостиков, перпендикулярна плоскости рисунка). При оптимизации геометрии  $H_4TTP^{2+}$  в качестве отрицательных противоионов выбраны анионы хлора  $Cl^-$ , т. е. оптимизировалась структура бисаддукта — дигидрохлорида  $[H_4TTP^{2+}](Cl^-)_2$ . При этом считалось, что анионы  $Cl^-$  взаимодействуют с протонами  $H_4TTP^{2+}$  чисто электростатически (т. е. имеет место полная передача протона от кислоты к порфируну). Расчет показывает, что для  $H_2TTP$  плоскости зигзагообразных C—C—C-цепочек пропильных групп перпендикулярны плоскости макроцикла. При этом могут существовать несколько устойчивых изомерных форм  $H_2TTP$ , различающихся положением двух концевых атомов C пропильных групп относительно плоскости порфиринового кольца (на рис. 1 изображен изомер  $H_2TTP$ , у которого два концевых атома углерода одной пары противоположно расположенных пропильных групп находятся с одной стороны от плоскости макроцикла, а второй пары — с другой). Надо заметить, что ориентация концевых атомов пропильных групп практически не влияет на минимизированную энергию того или иного изомера, т. е. пропильные группы в *мезо*-положениях макроцикла, в отличие от фенильных, практически не обладают эффектом сопряжения. Тем не менее наблюдается незначительное искажение тетрапиррольного макроцикла (см. рис. 1, в), характер которого зависит от изомерного строения молекулы. Вероятнее всего, сложная “мультиплетная” структура квазилинейчатых спектров флуорес-

ценции и поглощения  $H_2TPP$  в *n*-октане [30] и является следствием существования множества изомеров молекулы в жидком растворе, которые фиксируются при быстром замораживании *n*-октановой матрицы (в [17] показано, что равновесные условия формирования монокристаллической матрицы *n*-октана упрощают “мультиплетность” квазилинейчатых спектров).

Как показывают результаты оптимизации геометрии  $H_4TPP^{2+}$ , дополнительное протонирование двух центральных атомов азота приводит к заметной деформации макроцикла, который приобретает седлообразную форму (конформация  $D_{2d}$ -симметрии) (см. рис. 1). Для такой конформации каждая пара противоположно расположенных центральных иминоводородов выходит на разные стороны от средней плоскости макроцикла. Взаимные стерические взаимодействия этих пар NH-протонов и/или их электростатическое отталкивание стимулируют повороты пиррольных колец вокруг оси, проходящей через два атома  $C_a$  пятичленного цикла, т. е. приводят к искажению плоскостного строения  $H_4TPP^{2+}$ . Согласно расчетам, седлообразное строение  $H_4TPP^{2+}$  наиболее устойчивое, а волнообразная конформационная форма  $C_{2h}$ -симметрии (каждая пара соседних центральных иминоводородов выходит на разные стороны от средней плоскости макроцикла) имеет энергию на  $\sim 8.3$  ккал/моль выше. Седлообразная структура  $D_{2d}$ -симметрии оказалась самой устойчивой и в расчетах методом функционала плотности для  $H_4P^{2+}$  [31, 32] и  $H_4TfP^{2+}$  [32], а также методом молекулярной механики для  $H_4P^{2+}$  и его  $\beta$ -алкил- и *мезо*-тетраарилпроизводных [33], что согласуется с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа  $H_4TfP^{2+}$  и  $H_4OEP^{2+}$  [23, 33] и подтверждает правильность наших выводов об устойчивой конформационной структуре  $H_4TPP^{2+}$ .

Можно полагать, что отмеченные выше большой стоксов сдвиг между полосами поглощения и флуоресценции и значительное уширение полос флуоресценции  $H_4TPP^{2+}$  при 300 К — свидетельства структурной перестройки излучающих центров (например, изменение непланарности дикатиона или строения сольватной оболочки) в возбужденном состоянии, в результате чего за поглощение и флуоресценцию отвечают разные по строению и спектрально-люминесцентным свойствам молекулярные примесные центры. Такие структурные перестройки примесных центров затруднены при низкой температуре, и поэтому наблюдается уменьшение стоксова сдвига и полуширин полос флуоресценции  $H_4TPP^{2+}$  (рис. 2, б).

При внедрении молекул  $H_2TPP$  в силикатную ТЭОС гель-матрицу путем ее пропитки *n*-октановым раствором их спектр поглощения (рис. 3) претерпевает существенные изменения по сравнению со спектрами нейтральной формы  $H_2TPP$  в *n*-октане (рис. 2, а, кривая 1). Спектр поглощения *мезо*-тетрапропилпорфина в *n*-октановом растворе, заполняющем поры силикатной гель-матрицы (рис. 3, а), обнаруживает заметное сходство со спектром  $H_4TPP^{2+}$  в *n*-октане+ $CF_3COOH$  (рис. 2, б, кривая 1), несмотря на небольшое гипсохромное смещение и уширение полос поглощения. Сходство спектров позволяет сделать вывод, что в невысушенной гель-матрице происходит дополнительное протонирование двух центральных атомов азота внедренных молекул *мезо*-тетрапропилпорфина, т. е. образуется дикатионная форма  $H_4TPP^{2+}$ .

Спектр поглощения несколько изменяется, если ТЭОС гель-матрицу высушить (рис. 3, б, кривая 1): длинноволновая полоса поглощения уширяется (как и полоса  $Core$ ) и становится несимметричной, а в области 500—600 нм появляются дополнительные полосы. Эти изменения свидетельствуют о том, что при сушке гель-матрицы возникает, по крайней мере, еще одна спектральная форма *мезо*-тетрапропилпорфина. На это однозначно указывает отсутствие зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции (рис. 3, б). Как и для случая подкисленного *n*-октанового раствора (рис. 2, б), для спектра флуоресценции *мезо*-тетрапропилпорфина в ТЭОС гель-матрице (рис. 3, б, кривая 2) характерен большой стоксов сдвиг ( $\sim 400$   $cm^{-1}$ ).

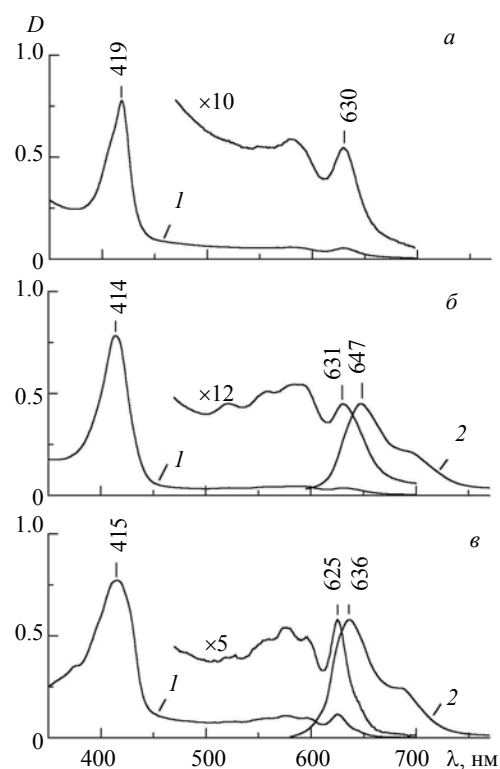


Рис. 3. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) ( $\lambda_{возб} = 350\text{—}450$  нм) *мезо*-тетрапропилпорфина в силикатной гель-матрице: а — невысушенная от *n*-октанового раствора матрица при 300 К; б — высушенная матрица при 300 К; в — высушенная матрица при 77 К

При снижении температуры до азотной полосы поглощения и флуоресценции незначительно сужаются (рис. 3, *в*), длинноволновая полоса поглощения становится интенсивнее и гипсохромно смещается на  $\sim 5$  нм, а стоксов сдвиг уменьшается на  $\sim 130$  см<sup>-1</sup>. Важно отметить, что уже при 77 К длинноволновая полоса поглощения и коротковолновая полоса флуоресценции *мезо*-тетрапропилпорфина в ТЭОС гель-матрице имеют явно несимметричные контуры. Это свидетельствует о присутствии в системе не менее двух спектральных форм.

Существование различных спектральных форм *мезо*-тетрапропилпорфина в ТЭОС гель-матрице подтверждено анализом спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, полученных при монохроматическом возбуждении и селективной регистрации при 4.2 К. Оказалось, что спектры возбуждения флуоресценции в области полосы Sore, зарегистрированные на коротковолновом ( $\lambda_{\text{рег}} = 630$  нм) и длинноволновом ( $\lambda_{\text{рег}} = 650$  нм) склонах 0—0-полосы флуоресценции, смещены друг относительно друга, а главные максимумы в этой области спектра расположены при 418 и 431 нм соответственно. Промежуточное положение длины волны регистрации приводит лишь к изменению относительной интенсивности указанных полос в спектре возбуждения флуоресценции, что свидетельствует об образовании только двух ионных форм<sup>1</sup> молекулы *мезо*-тетрапропилпорфина в ТЭОС гель-матрице. Это подтверждают спектры флуоресценции, полученные при монохроматическом селективном возбуждении каждой из спектральных форм в области полосы Sore при  $\lambda_{\text{возб}} = 413$  и 434 нм: спектры флуоресценции смещены друг относительно друга на 10 нм (максимумы 0—0-полос флуоресценции при 637 и 647 нм). Ситуация аналогична описанной нами для октаэтилпорфина [10].

С целью детального исследования каждой спектральной формы *мезо*-тетрапропилпорфина в нанопористой силикатной гель-матрице зарегистрированы тонкоструктурные спектры флуоресценции (монохроматическое возбуждение в длинноволновые полосы поглощения каждой из спектральных форм, рис. 4, *а*) при гелиевой температуре и тонкоструктурные спектры возбуждения флуоресценции (монохроматическая регистрация свечения каждой спектральной формы в 0—0-полосе флуоресценции, рис. 4, *б*).

В первую очередь обратим внимание на то, что тонкоструктурные спектры, полученные для двух спектральных форм *мезо*-тетрапропилпорфина в ТЭОС гель-матрице, в противоположность октаэтилпорфину [10] не имеют четко выраженной вибронной структуры — на фоне диффузных полос наблюдаются уширенные линии незначительной интенсивности; иначе говоря, спектральное разрешение ниже. В табл. 1 приведены частоты нормальных колебаний для электронных S<sub>1</sub>- и S<sub>0</sub>-состояний, рассчитанные по наблюдаемым тонкоструктурным вибронным спектрам (рис. 4).

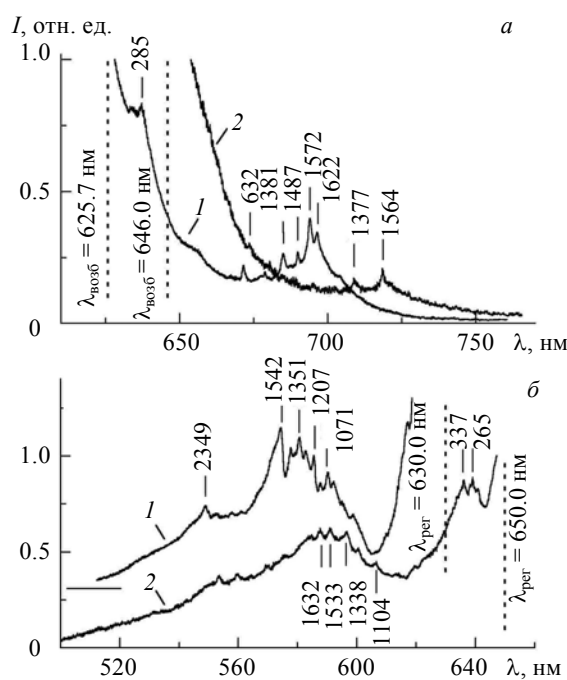


Рис. 4. Спектры флуоресценции (*а*) ( $\lambda_{\text{возб}} = 625.7$  (1) и 646.0 нм (2)) и возбуждения флуоресценции (*б*) ( $\lambda_{\text{рег}} = 630$  (1) и 650 нм (2)) *мезо*-тетрапропилпорфина в силикатной гель-матрице при 4.2 К

Более четкая вибронная структура просматривается для коротковолновой спектральной формы (рис. 4, кривые 1). Судя по сходству со спектром подкисленного раствора и по аналогии с H<sub>4</sub>OЭП<sup>2+</sup>, можно сделать вывод, что обсуждаемая спектральная форма *мезо*-тетрапропилпорфина соответствует дикаатиону, т. е. H<sub>4</sub>ТПП<sup>2+</sup>.

Для другой, коротковолновой спектральной формы вибронная структура спектров наблюдается значительно хуже (рис. 4, кривые 2) по причине более слабой флуоресценции по сравнению с первой (H<sub>4</sub>ТПП<sup>2+</sup>). Спектр возбуждения флуоресценции показывает (рис. 4, *б*, кривая 2), что в формирование широкой полосы в области 580—610 нм вносят вклад не только высокочастотные (1600—1500 см<sup>-1</sup>) вибронные полосы S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>-перехода, но и другие, более коротковолновые полосы (возможно, от других электронных переходов). Кроме того, в области 635 нм наблюдается достаточно интенсивная широкая полоса, на

<sup>1</sup> Каждой из них могут соответствовать разные конформеры, различающиеся ориентацией пропильных групп.

фоне которой регистрируются две уширенные линии. Можно полагать, что полоса при 635 нм принадлежит чисто электронному  $S_2 \leftarrow S_0$ -переходу, соответствующая высокочастотная вибронная полоса которого вносит свой вклад в формирование широкой полосы в области 580—610 нм. На основании аналогии с ситуацией для октаэтилпорфина в ТЭОС гель-матрице [10] можно утверждать, что и в случае мезо-тетрапропилпорфина, внедренного в силикатный ксерогель, длинноволновая спектральная форма является монокатионом,  $H_3TTPP^+$ . Возможности образования монокатионной формы в твердой гель-матрице благоприятствует небольшая поверхностная плотность гидроксильных групп (после используемой термической обработки исходного гель-образца) по сравнению с объемной плотностью  $H^+$  в подкисленном *n*-октановом растворе. Энергетический интервал  $S_2 \rightarrow S_1$  для  $H_3TTPP^+$   $\Delta E_{S_2S_1} \approx 300 \text{ см}^{-1}$  значительно меньше, чем для  $H_3OEP^+$  ( $\Delta E_{S_2S_1} \approx 830 \text{ см}^{-1}$  [10]). Малость величины  $\Delta E_{S_2S_1}$  у  $H_3TTPP^+$  может свидетельствовать о прибли-

Т а б л и ц а 1. Частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) нормальных колебаний катионных форм ТПП в ТЭОС гель-матрице в  $S_1$ - и  $S_0$ -состояниях

$H_4TTPP^{2+}$ в ТЭОС гель-матрице		$H_3TTPP^+$ в ТЭОС гель-матрице		$H_2TTPP$ КЛС в $C_8$ [17]		$H_2TTPP$ СЛВ [15]
$\nu_{S_1}$	$\nu_{S_0}$	$\nu_{S_1}$	$\nu_{S_0}$	$\nu_{S_0}$	$\nu_{S_1}$	$\nu_{S_0}$
—	—	—	—	163	161	174
—	205	—	—	—	—	—
—	226	220	—	—	—	—
—	285	265	—	268	267	264
—	304	—	—	316	311	—
331	~330	337	—	338	338	339
—	—	—	—	—	—	357
—	—	—	—	—	—	435
—	—	—	490	500	500	516
527	—	—	—	—	—	—
—	593	—	—	—	—	601
—	—	—	632	—	—	—
—	—	—	—	659	—	—
—	—	—	—	674	—	676
—	736	—	—	721	—	724
—	—	752	—	—	—	—
—	—	—	—	774	770	771
—	—	—	783	793	792	792
828	837	—	—	—	—	—
—	—	—	—	888	884	893
935	—	919	—	935	931	938
—	—	—	—	974	973	977
—	985	—	—	986	—	987
1012	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1041	—
1071	1091	1104	1091	1081	1079	1077
—	—	—	—	1119	1094	1094
1141	—	—	—	1131	—	1111
—	1176	—	—	—	1140	1135
1207	1221	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1224	1208	1224
—	1250	—	1243	1231	1235	—
1288	—	1267	—	—	—	—
—	—	—	1301	1278	1270	1277
—	—	—	—	1292	—	1298
—	—	—	—	1313	—	—
—	—	1338	—	1336	1307	—
1351	1381	—	1377	1377	1367	1361
1436	1432	—	—	1387	—	1390
—	1487	—	—	—	1423	—
—	—	—	—	1473	1456	1469
1542	1546	1533	—	1498	1472	1501
—	1572	—	1564	1552	—	1551
1620	1622	1632	1612	1567	1526	1569
—	—	—	—	1575	1558	—

женной эквивалентности пиррольных колец у этого монокациона. Имеются данные рентгеноструктурного анализа для  $\text{H}_3\text{OЭП}^+$  [34], согласно которым два противоположных пиррольных кольца и их связи NH аналогичны двум пиррольным кольцам свободного основания и находятся в средней плоскости макроцикла, одно кольцо аналогично пирролениновому  $\text{H}_2\text{OЭП}$  (тоже в плоскости макроцикла), а четвертое кольцо непланарно. Выполненный нами расчет геометрии  $\text{H}_3\text{OЭП}^+$  показывает, что для наиболее устойчивой конформации все три пятичленных кольца с NH-группами наклонены примерно одинаково относительно средней плоскости макроцикла. По-видимому, по этой причине в случае  $\text{H}_3\text{ТПП}^+$  неэквивалентность пиррольных колец меньше, что и обуславливает малость значения  $\Delta E_{S_2S_1}$ .

Несмотря на ограниченное число выявленных для  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$  и  $\text{H}_3\text{ТПП}^+$  нормальных колебаний, что связано с невысоким спектральным разрешением их низкотемпературных спектров флуоресценции, данные табл. 1 позволяют сделать ряд обоснованных выводов о природе вибронных спектров испускания и форме активных нормальных колебаний.

Начнем с того, что для свободного основания  $\text{H}_2\text{ТПП}$  частоты колебаний, преимущественно локализованных на пиррольных кольцах, близки к частотам  $\text{H}_2\text{П}$  [15—17, 30]. Поэтому прослежено проявление родственных им колебаний в тонкоструктурных спектрах флуоресценции  $\text{H}_4\text{П}^+$  в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  [35] и гель-матрице [9], с одной стороны, и в спектре  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$  в гель-матрице, с другой стороны. Согласно [17], частоты  $\text{H}_2\text{ТПП}$  793 ( $B_{1g}$ ), 974 ( $B_{1g}$ ), 986 ( $A_g$ ), 1224 ( $B_{1g}$ ), 1313 ( $B_{1g}$ ), 1387 ( $B_{1g}$ ) и 1498  $\text{см}^{-1}$  ( $A_g$ ) почти идеально совпадают с частотами  $\text{H}_2\text{П}$ . Несколько хуже, но просматривается соответствие частот для  $\text{H}_2\text{П}$  с  $\text{H}_2\text{ТПП}$  935 ( $A_g$ ), 1081 ( $A_g$ ), 1292 ( $A_g$ ), 1336 или 1377 (оба  $B_{1g}$ ), 1473 ( $B_{1g}$ ) и 1552  $\text{см}^{-1}$  ( $A_g$ ) (в скобках — тип симметрии для группы симметрии  $D_{2h}$ ). В спектрах  $\text{H}_4\text{П}^{2+}$  им соответствует: 793 — 801  $\text{см}^{-1}$ , 935 — 919 (929)  $\text{см}^{-1}$ , 974 и 986 — 995 (984)  $\text{см}^{-1}$ , 1081 — 1074 (1060)  $\text{см}^{-1}$ , 1313 — 1325  $\text{см}^{-1}$ , 1336 — 1349 (1340)  $\text{см}^{-1}$ , 1387 — 1389 (1370)  $\text{см}^{-1}$ , 1498 и 1473 (?) — 1484 (1477)  $\text{см}^{-1}$ , 1552 — 1539 (1528)  $\text{см}^{-1}$  (в скобках — данные для гель-матрицы). Из табл. 1 видно, что в тонкоструктурном спектре флуоресценции  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$  в гель-матрице с ними могут быть сопоставлены частоты 985, 1091, 1381, 1487 и 1546  $\text{см}^{-1}$ , которые принадлежат колебаниям, преимущественно локализованным на пиррольных кольцах. В работе [9] частота  $\text{H}_4\text{П}^{2+}$   $\sim 1305$   $\text{см}^{-1}$  отнесена к колебанию со значительным вкладом плоской NH-деформации. В случае  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$  мы делаем аналогичное отнесение для частоты 1250  $\text{см}^{-1}$ .

В вибронных спектрах флуоресценции  $\text{H}_2\text{П}$  наиболее активны два колебания, в значительной степени локализованные на связях  $\text{C}_a\text{C}_m$  метиновых мостиков: 1605 ( $B_{1g}$ ) и 1615  $\text{см}^{-1}$  ( $A_g$ ). Присоединение *n*-пропильных групп к атомам  $\text{C}_m$  приводит к понижению этих частот до 1567 ( $B_{1g}$ ) и 1575  $\text{см}^{-1}$  ( $A_g$ ) [17]. В [16] утверждается, что такое изменение колебательных частот обусловлено главным образом взаимодействием связей  $\text{C}_a\text{C}_m$  со связями  $\text{C}_m\text{C}_1$  и углами  $\text{C}_a\text{C}_m\text{C}_1$  (где  $\text{C}_1$  — первый атом C алкильного заместителя в *мезо*-положении), а не ослаблением связи  $\text{C}_a\text{C}_m$ .

Протонирование молекулы  $\text{H}_2\text{П}$  до  $\text{H}_4\text{П}^{2+}$  слабо влияет на соответствующие частоты: 1595 и 1618  $\text{см}^{-1}$ . Из табл. 1 видно, что в случае  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$  первая частота также понижена (1572  $\text{см}^{-1}$ ), как и при переходе от  $\text{H}_2\text{П}$  к  $\text{H}_2\text{ТПП}$ , а вторая даже несколько повышена. Объяснить последнее без расчета нормальных колебаний невозможно. Напрашивается предположение, что связи  $\text{C}_b\text{C}_b$  в дикатоне упрочнены, т. е. при протонировании *мезо*-замещенного порфиринового макроцикла усиливается изоляция связей  $\text{C}_b\text{C}_b$  от внутреннего 16-членного кольца по сравнению с  $\text{H}_4\text{П}^{2+}$ . Подтверждение этому можно видеть в повышении частоты 1091  $\text{см}^{-1}$   $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$  относительно  $\text{H}_4\text{П}^{2+}$  (1060  $\text{см}^{-1}$  в гель-матрице [9]), так как в соответствующее колебание  $\text{H}_2\text{П}$  велик вклад связей  $\text{C}_b\text{C}_b$  пиррольных колец.

В тонкоструктурных спектрах флуоресценции  $\text{H}_4\text{П}^{2+}$  выявлены слабо активные неплоские колебания с частотами до 1000  $\text{см}^{-1}$  [9]. Трех из них можно найти соответствие в спектре возбуждения флуоресценции  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$ : 527, 828 и 935  $\text{см}^{-1}$  (у  $\text{H}_4\text{П}^{2+}$  в гель-матрице: 544  $\text{см}^{-1}$  — свертывание пиррольного кольца, 779  $\text{см}^{-1}$  — симметричное неплоское колебание  $\text{C}_b\text{H}$ , 929  $\text{см}^{-1}$  — антисимметричное неплоское колебание  $\text{C}_b\text{H}$ ).

В случае  $\text{H}_3\text{ТПП}^+$  число зарегистрированных квазилиний еще меньше, чем у  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$ . Из табл. 1 видно, что колебательные частоты монокациона находят соответствие с частотами как дикациона, так и свободного основания.

Полученные тонкоструктурные спектры  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$  показывают, что в порах силикатной гель-матрицы для части молекул (дикатионов) однородное уширение меньше, чем в случае системы  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$  — замороженная *n*-октановая матрица. Вероятнее всего, в нанопористой гель-матрице группы  $\text{C}_3\text{H}_7$  слабее связаны с силикатным каркасом, а взаимодействие каркаса с тетрапиррольными катионами реализуется при участии водородных связей между центральными атомами азота и атомами водорода гидроксильных групп пористого ксерогеля.

**Заключение.** Выполненные исследования показали, что введение молекул *мезо*-тетрапропилпорфина в нанопористую силикатную гель-матрицу приводит к их протонированию с образованием дикатионов  $\text{H}_4\text{ТПП}^{2+}$  и монокатионов  $\text{H}_3\text{ТПП}^+$ . Впервые спектрально охарактеризованы монокаатионы для одного из *мезо*-тетраалкилпорфинов. Отмечено значительное уширение  $Q_{1,2}(0,0)$ -полосы поглощения и 0—0-полосы



флуоресценции дикатионов как в подкисленном растворе, так и в гель-матрице по сравнению с  $Q_1(0,0)$ -полосой в органическом растворителе. При понижении температуры до 4.2 К это уширение уменьшается, но остается значительным. Для  $H_4TPP^{2+}$  в замороженном растворе селективное монохроматическое возбуждение не приводит к возникновению тонкоструктурного спектра флуоресценции, что свидетельствует о сильном однородном уширении, обусловленном электрон-фононным взаимодействием. Напротив, для  $H_4TPP^{2+}$  и  $H_3TPP^+$  в гель-матрице тонкоструктурные спектры получены, хотя и невысокого разрешения — линии уширены и наблюдаются на непрерывном фоне. Это означает, что для части катионов в гель-матрице однородное уширение уменьшено, по-видимому, вследствие их слабой связи с поверхностью пор. Полученные тонкоструктурные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции позволили определить ряд частот колебаний в основном ( $S_0$ ) и возбужденном ( $S_1$ ) электронных состояниях. Прослежены корреляции колебательной структуры спектров дикатионной формы с данными для дикатиона порфина. На этом основании сделан ряд выводов о форме нормальных колебаний, активных в вибронных спектрах флуоресценции и поглощения исследованных катионных форм. Полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 оптимизирована геометрия дикатиона мезо-тетрапропилпорфина. Наиболее устойчивая из возможных конформеров — структура дикатиона с седлообразной непланарностью макроцикла.

- [1] А.А.Шапошников, Р.Т.Кузнецова, Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, Е.Н.Тельминов, Т.А.Павич, С.М.Арабей. Квант. электрон., **34** (2004) 715—721
- [2] J.-P.Galaup, S.M.Arabei, K.N.Solovyov, T.A.Pavich, E.A.Makarova. J. Phys. Chem. A, **108** (2004) 9510—9515
- [3] K.Dou, X.Sun, X.Wang, R.Parkhill, Y.Guo, E.T.Knobbe. IEEE J. Quantum Electron., **35** (1999) 1004—1014
- [4] S.K.Lam, M.A.Chan, D.Lo. Sens. Actuators, B, **73** (2001) 135—141
- [5] The Porphyrin Handbook, Eds. K.M.Kadish, K.M.Smith, and R.Guilard, New York, Academic Press, **11-20** (2003)
- [6] S.M.Arabei, S.G.Kulikov, A.V.Veret-Lemarinier, J.P.Galaup. Chem. Phys., **216** (1997) 163—177
- [7] С.М.Арабей, Т.А.Павич, К.Н.Соловьев. Журн. прикл. спектр., **68** (2001) 51—55
- [8] S.M.Arabei, J.P.Galaup, T.A.Pavich, K.N.Solovyov. J. Lumin., **94-95** (2001) 767—770
- [9] С.М.Арабей, К.Н.Соловьев, Т.А.Павич. Журн. прикл. спектр., **69** (2002) 603—608
- [10] K.N.Solovyov, S.M.Arabei, T.A.Pavich, D.V.Novik. Опт. и спектр., **98** (2005) 784—794
- [11] A.H.Corwin, A.B.Chivvis, R.W.Poor, D.G.Whitten, E.W.Baker. J. Am. Chem. Soc., **90** (1968) 6577—6583
- [12] М.П.Цвирко, К.Н.Соловьев, В.Н.Кнюкшто, А.Т.Градюшко. Журн. прикл. спектр., **23** (1975) 643—647
- [13] E.Austin, M.Gouterman. Bioinorg. Chem., **9** (1978) 281—298
- [14] M.Meot-Ner, A.D.Adler. J. Am. Chem. Soc., **97** (1975) 5107—5111
- [15] К.Н.Соловьев, Л.Л.Гладков, А.С.Старухин, С.Ф.Шкирман. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния, Минск, Наука и техника (1985)
- [16] Л.Л.Гладков, А.Л.Старухин, А.М.Шульга, И.В.Станишевский. Теор. и exper. химия, **26** (1990) 664—668
- [17] С.М.Арабей, К.Н.Соловьев. Журн. прикл. спектр., **54** (1991) 903—911
- [18] V.N.Knyuksho, K.N.Solovyov, G.D.Egorova. Biospectroscopy, **4** (1998) 121—133
- [19] A.Treibs, N.Häberle. Liebigs Ann. Chem., **718** (1968) 183—207
- [20] L.L.Hench, J.K.West. Chem. Rev., **90** (1990) 33—72
- [21] Г.П.Гуринович, А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, Наука и техника (1968)
- [22] M.Gouterman. J. Mol. Spectr., **6** (1961) 138—163
- [23] A.Stone, E.B.Fleischer. J. Am. Chem. Soc., **90** (1968) 2735—2748
- [24] G.Barth, R.E.Linder, E.Bunnenberg, C.Djerassi. Ann. N.Y. Acad. Sci., **206** (1973) 223—245
- [25] В.С.Чирвоный. Изв. АН СССР. Сер. физ., **39** (1975) 2400—2403
- [26] E.C.A.Ojadi, H.Linschitz, M.Gouterman, R.I.Walter, J.S.Lindsey, R.W.Wagner, P.R.Droupadi, W.Wang. J. Phys. Chem., **97** (1993) 13192—13197
- [27] D.L.Akins, H.-R.Zhu, C.Guo. J. Phys. Chem., **100** (1996) 5420—5425
- [28] V.S.Chirvony, A.van Hoek, V.A.Galievsky, I.V.Sazanovich, T.J.Schaafsma, D.Holten. J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 9909—9917
- [29] В.И.Гаель, В.А.Кузьмицкий, К.Н.Соловьев. Журн. прикл. спектр., **67** (2000) 696—702
- [30] К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман, Г.А.Загуста. Журн. прикл. спектр., **14** (1971) 1055—1062
- [31] D.-M.Chen, X.Liu, T.-J.He, F.-C.Liu. Chem. Phys., **289** (2003) 397—407
- [32] I.V.Avilov, A.Yu.Panarin, V.S.Chirvony. Chem. Phys. Lett., **389** (2004) 352—358
- [33] B.Cheng, O.Q.Munro, H.M.Marques, W.R.Scheidt. J. Am. Chem. Soc., **119** (1997) 10732—10742
- [34] N.Hirayama, A.Takanaka, Y.Sasada, E.-I.Watanabe, H.Ogoshi, Z.-I.Yoshida. J. Chem. Soc., Chem. Commun., N 9 (1974) 330—331
- [35] К.Н.Соловьев, И.В.Станишевский, А.С.Старухин, А.М.Шульга. Изв. АН СССР. Сер. физ., **47** (1983) 1399—1404