

УДК 544.522.122.2

**Фемтосекундная когерентная динамика олигомеров порфирина, связанных
триазольным мостиком**

Михайлов К.М.

Россия. Институт Химической Физики Российской Академии Наук.

Значительный интерес исследователей по отношению к биспорфириновым соединениям основан на том, что к биспорфиринам относится ключевой элемент фотосинтеза, представляющий собой конструкцию из двух копланарно ориентированных порфириновых фрагментов [1]. Моделирование фотосинтетического центра искусственно созданными биспорфиринами позволит раскрыть закономерности высокоэффективного преобразования солнечной энергии [2,3]. В настоящей работе была поставлена цель исследовать димер и тример порфирина, связанный триазольным мостиком методами фемтосекундной когерентной спектроскопии.

Экспериментальная часть.

Разностные спектры поглощения были измерены с помощью фемтосекундного pump-probe эксперимента. Разностные спектры поглощения $\Delta A(t, \lambda)$ были записаны в спектральном диапазоне 400-800 нм. Измеренные спектры были скорректированы для дисперсии групповой задержки суперконтинуума используя процедуру, описанную ранее [4]. Синтез биспорфирина осуществляли путем «клик» реакции 1,3-диполярного присоединения Хьюсгена (Huisgen) из соответствующих азидного и ацетиленильного порфириновых компонентов по ранее разработанной методике [5].

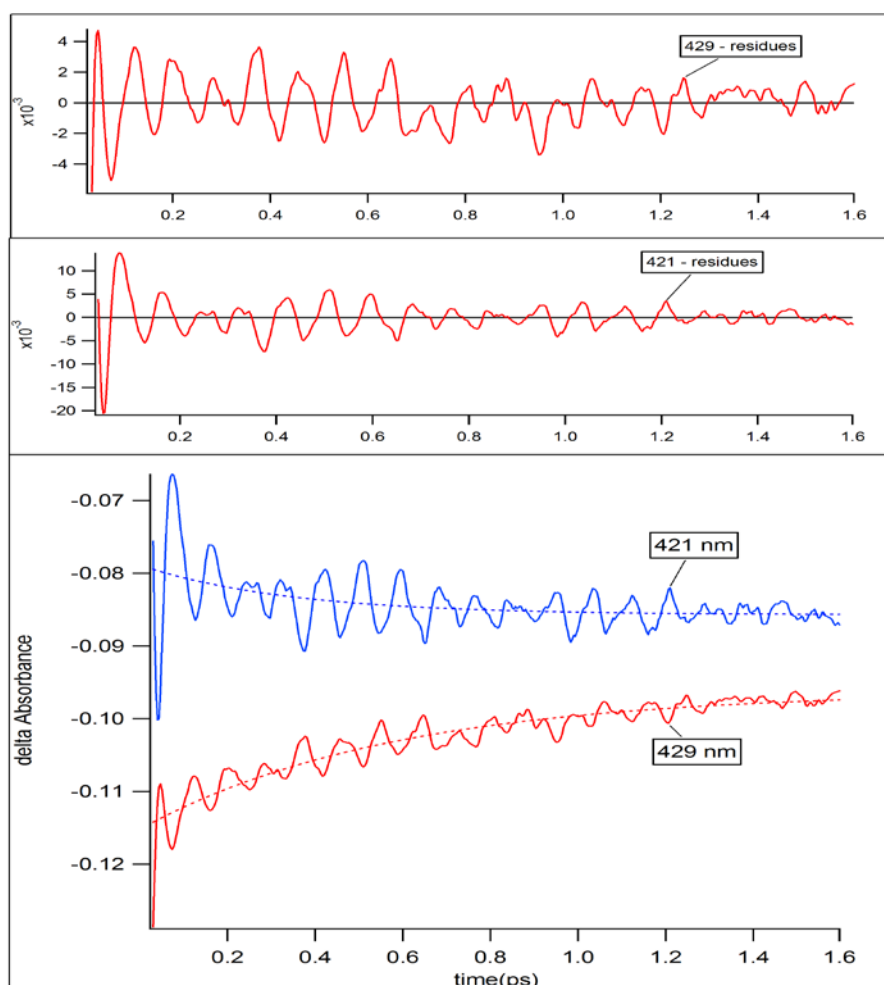
Результаты.

В эксперименте использовался 1,4-бис((цинк 10,20-(1,3,5-триметилфенил)-15-(4-третбутил)порфирин-5-ил)фенил)-1*H*-1,2,3-триазол - димер, и аналогичный тример.

Полоса В димера порфирина является суперпозицией двух плохо разрешенных пиков с коэффициентом экстинкции в максимуме полосы $4.2 \cdot 10^5 \text{ (M} \cdot \text{cm)}^{-1}$. Вторая производная спектра полосы В показывает расщепление на два пика. В зависимости от растворителя были получены следующие значения - правый пик 23310 cm^{-1} , левый 23607 cm^{-1} (изопропанол), Правый пик 23340 cm^{-1} ; левый пик 23642 cm^{-1} (ТГФ).

Для тримера значения аналогичны.

В дифференциальных спектрах можно выделить полосы поглощения из электронно-возбужденных состояний, полосы вынужденной люминесценции из электронно-возбужденных состояний, полосы выцветания. Полосы выцветания в дифференциальных спектрах обусловлены обеднением основного состояния комплексов за счет возбуждения комплексов. В дифференциальных спектрах полосы выцветания проявляются около 430 нм в области полосы В и около 560 нм в области Q полосы. В последнем случае полоса выцветания перекрывается с широкой полосой поглощения, которая простирается от 440 нм до 700 нм. Эта полоса накладывается на полосу выцветания Q полосы около 600 нм. В дифференциальном спектре около В полосы наблюдается расщепление полосы выцветания на два пика, которые соответствуют пикам выявленным в производных спектра поглощения. Относительная интенсивность двух пиков выцветания существенно изменяется во времени и рост одного из пиков сопровождается падением интенсивности второго пика. Изменения интенсивности сигнала вне этого спектрального района менее значительны.



Дифференциальные спектры в изопропанолу близки по форме к спектрам в ТГФ.

Рис. 1. Кинетические кривые на длинах волн, соответствующих экситонным полосам из спектра поглощения.

Рисунок 1 показывает кинетику

изменения $\Delta A(\lambda, t)$ во временном окне до 1.5 пс для длин волн, отвечающим обоим пикам, присутствующим как в спектре поглощения, так и в полосе выцветания полосы Soret. В кинетических кривых проявляются осцилляции, которые идут в противофазе для двух пиков. Спектр мощности осцилляций полученный Фурье преобразованием показывает пик $1,17 \cdot 10^{13}$ Гц, что соответствует 390 см^{-1} , и его спутник, 371 см^{-1} . Такие же осцилляции наблюдаются в спектрах, полученных в изопропанолe. Осцилляции указывают на когерентную динамику в полосе Soret. Геометрия молекулы и колебания были рассчитаны методом AM1. По этим расчетам в молекуле присутствуют колебательные моды с энергией в 313 и 360 см^{-1} , близкие по энергии к находимым в данных из SVD разложения. Эти переходы присутствуют в рамановских спектрах мономера, и близость значений частот может свидетельствовать о колебательном механизме возникновения осцилляций. В то же время, существенного сдвига полосы Soret относительно мономерного мезо-тетрафенилпорфирината цинка не наблюдается, что может свидетельствовать о том, что экситонное взаимодействие между В и Q уровнями незначительно [6]. Известно, что электронный переход, соответствующий полосе поглощения Q, связан с колебательной составляющей электронного перехода, отвечающего полосе Soret [7,8]. Можно предположить что при возбуждении электронного перехода в полосе Q модулируются соответствующие колебания в полосе Soret.

Список литературы.

1. Shipman L., Cotton T.M., Norris J. R., Katz J. J., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **1976**, 73 (6), 1791
2. Harvey P. D.; Stern C.; Gros C. P.; Guillard R., Coordination Chemistry Reviews **2007**, 251 (3-4), 401-428
3. Chen C-T. Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 4, Pergamon: New York, 1996; pp 91-140.
4. Shelaev I., Gostev F., Mamedov M., Sarkisov O., Nadtochenko V., Shuvalov V., Semenov A., *Biochimica et biophysica acta*, **2010**, 1797, 1410;
5. Polevaya Y.P., Tyurin V.S., Beletskaya I.P.. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, 17, 1-15;

6. Zimmermann J., Siggel U., Fuhrhop J., Roder B., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107 (25), 6019–6021;

7. Perrin M., Gouterman M., Perrin C., *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2492 ;

8. Gouterman M., Holten D., Lieberman E., *Chem. Phys.*, **1977**, 25, 139–153;