

Релаксационные зарядовые и обменные d - π взаимодействия в мультимолекулярных комплексах тетрапиррольных соединений

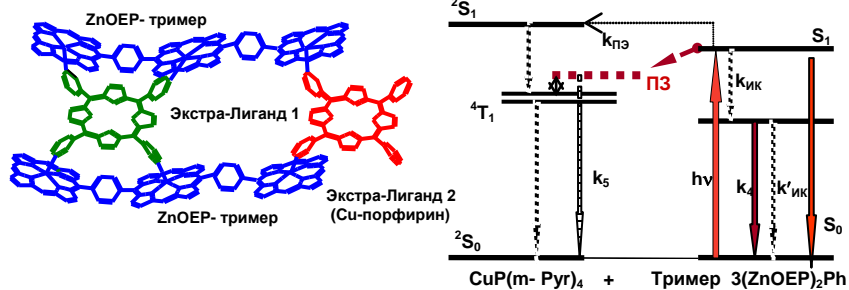
Зенькевич Э.И.¹, Сагун Е.И.²

¹Белорусский национальный технический университет,

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси

Комплексы порфиринов с ионами переходных металлов (Ni, Cu, Co) широко распространены в природе и принимают важное участие во многих биологических процессах в качестве активных центров белков и ферментов. Наличие низколежащих электронных уровней, а также неспаренного d -электрона, определяет уникальные фотофизические и фотохимические свойства этих соединений.

В докладе представлен анализ механизмов, путей и эффективностей релаксационных процессов в самособирающихся структурно-организованных мультимолекулярных комплексах тетрапиррольных соединений ($n=3\div 8$ макроциклов), содержащих Cu^{2+} -порфириновый экстра-лиганд.



На основании экспериментальных исследований в интервале температур $77\div 295$ К и теоретических расчетов параметров переноса энергии и фотоиндуцированного разделения зарядов определены энергетические характеристики и константы скоростей процессов, приводящих к тушению флуоресценции всех порфириновых макроциклов в мультимолекулярных комплексах: (1) термически активированный синглет-синглетный перенос энергии (вероятность $k_{\text{ПЭ}}$) с S_1 -уровня Zn-димера на нефлуоресцирующий синг-дублетный 2S_1 -уровень Cu^{2+} -порфиринового экстра-лиганда; (2) обменные d - π эффекты за счет взаимодействия неспаренного d -электрона иона Cu^{2+} с π -сопряженной системой Zn-тримера (рост вероятностей $k_{\text{ИК}}$ и $k'_{\text{ИК}}$); (3) фотоиндуцированный перенос электрона (ФПЭЛ) с образованием состояния с переносом заряда $[(\text{ZnOEP})_2\text{Ph}^+ \dots \text{CuP}(m\text{-Pyr})_4^-]$.