

02

Корреляция между эффективностью генерации синглетного кислорода и параметрами люминесценции фотосенсибилизаторов

© А.С. Старухин, А.А. Романенко, В.Ю. Плавский

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072 Минск, Республика Беларусь
e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 20.02.2022 г.

В окончательной редакции 03.03.2022 г.

Принята к публикации 09.03.2022 г.

На основании данных о фотосенсибилизированной генерации синглетного молекулярного кислорода определен квантовый выход интерконверсии в триплетные состояния для свободных оснований 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, а также их металлокомплексов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II). Измерены квантовые выходы генерации синглетного кислорода для указанных соединений в различных растворителях. Максимальные значения величин квантовых выходов генерации синглетного кислорода характерны для соединений с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II), что обусловлено усилением влияния внутреннего тяжелого атома на интеркомбинационную конверсию. Для свободных оснований порфиринов высокие значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода указывают на существенное проявление спин-орбитального взаимодействия при отсутствии внутреннего эффекта тяжелого атома для этих соединений. Деактивация нижнего триплетного состояния для ряда порфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) демонстрирует особенности влияния внутреннего тяжелого атома на скорости деактивации триплетного состояния при комнатной температуре и при 77 К.

Ключевые слова: порфирины с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II), квантовые выходы генерации синглетного кислорода, фотофизические параметры деактивации синглетных и триплетных состояний.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52424.19-22

Введение

Кислород играет важную роль в природе, а также широко используется в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Атмосферный молекулярный кислород имеет неспаренные валентные электроны и находится в основном триплетном электронном состоянии ($^3\text{O}_2$). Кислород со спаренными электронами, который в научной литературе называется синглетным кислородом ($^1\text{O}_2$), является энергетически возбужденным состоянием молекулярного кислорода [1–3]. Данное соединение привлекает повышенное внимание начиная со второй половины прошлого века, что обусловлено его уникальными фотофизическими характеристиками и применением в биофизике и медицине. Например, разрушение органических соединений в растворах в присутствии кислорода под действием света, как считается, обусловлено фотохимическими процессами с участием синглетного кислорода [1,4].

Одним из способов получения синглетного кислорода является фотохимическая реакция после поглощения света молекулярной системой (фотосенсибилизатор, ФС) и последующего перехода в возбужденные синглетные состояния. Высокоэффективные ФС (ароматические соединения, порфирины, фталоцианины и т.д.) обладают высокой вероятностью последующего перехода в триплетное состояние при фотовозбуждении, что обусловлено эффективным процессом спин-орбитального взаи-

модействия (COB) [5,6]. Отметим, что молекулярный кислород является эффективным тушителем возбужденных синглетных и особенно триплетных состояний молекул в растворах [7–9].

При диффузии в растворах происходят взаимодействия между молекулами кислорода в основном триплетном состоянии и молекулами ФС в возбужденном триплетном состоянии. Процессу генерации синглетного кислорода предшествует создание комплекса между молекулами ФС и кислородом (ФС...O₂) со слабой связью [10,11]. В результате таких процессов реализуется перенос энергии (наиболее вероятно — триплет-триплетная аннигиляция), и ФС переходит в основное электронное состояние, а триплетный молекулярный кислород переходит в возбужденное синглетное состояние. Впервые правильное объяснение этого эффекта было предложено А.Н. Терениным [12].

А.А. Красновским впервые было показано [13], что переход синглетного кислорода в основное состояние при комнатной температуре сопровождается люминесценцией в ИК диапазоне (1270 nm). Этому явлению позднее было посвящено множество работ [1,14–18], в которых были рассмотрены методы регистрации люминесценции синглетного кислорода, физическая природа этого явления и многочисленные применения. Регистрация интенсивности указанного свечения позволяет измерять квантовый выход генерации синглетного кис-

лорода (Φ_{Δ}), что является основным количественным показателем эффективности этого процесса [1,14–18].

В мировой научной литературе имеется много данных о значениях квантового выхода генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}). В ряде публикаций для одних и тех же соединений значения квантовых выходов могут различаться в несколько раз. Например, значения Φ_{Δ} для свободного основания 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина имеют значения от 0.34 до 1.0 [17]. Причинами таких различий могут быть недостаточная чистота исследованных соединений, использование различных растворителей, применение ненадежных стандартов для измерений значений Φ_{Δ} , а также отсутствие фотохимически устойчивых стандартов, для которых значения Φ_{Δ} определены несколькими методами и т. д.

Настоящая работа посвящена применению люминесценции синглетного кислорода в качестве эффективного зонда для изучения динамики ряда процессов с участием синглетных и триплетных состояний ФС. Выполнено изучение влияния внутреннего тяжелого атома на фотофизические параметры триплетных и синглетных состояний для набора порфиринов от свободных оснований до соединений с металллическими ионами в ряду от Mg(II) до Pt(II). Для определения фотофизических параметров триплетных состояний были использованы значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода для набора фотостабильных порфириновых макроциклов в нескольких растворителях. Изменение массы металллических ионов в центре порфиринового макроцикла приводит к усилению СОВ за счет внутреннего эффекта тяжелого атома. Усиление СОВ обуславливает существенные изменения в эффективности генерации синглетного кислорода.

Методы эксперимента

В экспериментах использованы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (ОЕР) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (ТРР), синтезированные по модифицированным методикам [19,20]. Структурные формулы исследованных соединений представлены на рис. 1. Металлокомплексы с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) для указанных соединений синтезированы из свободных оснований H₂-ОЕР и H₂-ТРР по методике, описанной в [21]. Все соединения очищены хроматографически, и их структуры подтверждены по электронным спектрам поглощения и люминесценции [22,23].

Спектры поглощения измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см.

Регистрация спектров люминесценции синглетного кислорода, а также спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследованных соединений выполнена на спектрофлуориметре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США. Для фотовозбуждения образцов использовалось непрерывное излучение ксеноновой

лампы Ushio UXL-450SO мощностью 450 W, проходящее через двойной монохроматор 180DF. Спектральная ширина линии фотовозбуждения составляла от 3 до 14 nm. Регистрация люминесценции синглетного кислорода выполнена с использованием спектрографа с чувствительностью в спектральном диапазоне от 800 до 1700 nm. Спектрограф iHR 320 (HORIBA Scientific) снабжен InGaAs ПЗС-линейкой Symphony II (HORIBA Scientific), охлаждаемой жидким азотом до 100 K.

Все спектры были измерены для разбавленных растворов исследованных соединений во избежание концентрационных эффектов. Оптическая плотность на длине волны возбуждения составляла менее 0.1 для образцов в толуоле и дихлорметане (CH₂Cl₂) (Fluka, spectroscopic grade). Регистрация спектральных данных проводилась при комнатной температуре в стандартной 90-градусной геометрии „возбуждение-регистрация“ и использовании кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см. Спектры были скорректированы на изменения интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица). Синглетный кислород детектировали непосредственно путем регистрации спектров люминесценции для ¹O₂ в области около 1275 nm для исследованных соединений в ряде растворителей: толуол, CH₂Cl₂, тетрагидрофуран и CCl₄. Сигналы люминесценции синглетного кислорода для исследованных соединений были измерены и сопоставлены с аналогичными сигналами для феналена в тех же растворителях. Феналенон является универсальным эталоном для определения Φ_{Δ} в различных средах от H₂O до толуола при фотовозбуждении в области 370–450 nm и широко применяется в современных экспериментах [24–26]. Величины Φ_{Δ} для феналена были определены несколькими методами для 12 растворителей и составляют в толуоле $\Phi_{\Delta} = 0.99$ [27]. Используемые нами методики измерения Φ_{Δ} были ранее применены в [26] и описаны там достаточно подробно. Комплекс программ ORIGIN был использован для вычисления интегральных площадей в определенном спектральном диапазоне под полосами в спектрах поглощения и люминесценции соединений в определенных растворителях, а также в спектрах феналена в тех же растворителях.

Для измерения времени жизни флуоресценции использовалась методика время-коррелированного счета одиночных фотонов с применением TCSPC-контроллера DeltaHub (HORIBA Scientific). Источниками возбуждения фотолюминесценции выступали импульсный лазерный диод LDH-D-C-375 (PicoQuant, Германия) с длиной волны 376 nm и минимальной длительностью импульса 59 ps, а также импульсный светодиод PLS-400 (PicoQuant, Германия) с длиной волны 406 nm и минимальной длительностью импульса 780 ps.

Обсуждение результатов

Регистрация люминесценции синглетного кислорода при фотовозбуждении имеет большое значение для количественного определения эффективности генерации этого фотохимически активного реагента. Такая информация необходима для оценки эффективности ФС и применения в фотодинамической терапии, а также в системах подавления активности микроорганизмов.

На рис. 2 приведен пример измерения Φ_{Δ} для Pd-OEP, а также стандарта — феналенона в CH_2Cl_2 при 293 К. Представлены спектры люминесценции синглетного кислорода при использовании в качестве ФС Pd-OEP (а) и стандарта — феналенона (b), а также спектры поглощения Pd-OEP (c) и феналенона (d). Измерена интегральная интенсивность свечения синглетного кислорода, а также интегральное поглощение в спектральном диапазоне 14 nm. Результаты таких измерений необходимы для вычисления величины Φ_{Δ} для Pd-OEP в CH_2Cl_2 в соответствии с процедурой, описанной в [26].

Для H_2 -OEP, H_2 -TRP и их металлокомплексов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) были зарегистрированы люминесценция синглетного кислорода в растворах толуола, CH_2Cl_2 , тетрагидрофурана и CCl_4 . Для образцов в двух последних растворителях наблюдались процессы фотодеструкции при длительном фотовозбуждении ряда соединений. Поэтому результаты измерений люминесценции для растворов исследованных соединений в тетрагидрофуране и CCl_4 не приводятся в статье.

В экспериментах фотовозбуждение порфириновых макроциклов проводилось в области 370–430 nm, что соответствует поглощению в каналах $S_0 \rightarrow S_3$ и $S_0 \rightarrow S_4$ для этих молекул. Деактивация высокорасположенных электронных состояний S_2 , S_3 и S_4 происходит с большой скоростью (10^{-12} – 10^{-13} s $^{-1}$) за счет безызлучательных переходов [6,28,29]. Последующие фотофизические процессы происходят с участием только состояний S_1 и T_1 . Все переходы между синглетными и триплетными состояниями запрещены по интеркомбинационному запрету, который снимается под действием СОВ. Причиной СОВ для порфиринов является взаимодействие с участием неплоских колебаний в синглетных и триплетных состояниях для интенсивных электронно-колебательных переходов, которые проявляются в области полосы Sore. Спин-орбитальное взаимодействие также обусловлено взаимодействием между орбиталями порфиринового лиганда и атомов металла [6,28]. Для металлокомплексов порфиринов с тяжелыми атомами Pd(II) и Pt(II) было зарегистрировано проявление неплоских колебаний в тонкоструктурных спектрах люминесценции [30], что подтверждает указанное выше положение. Кроме флуоресценции в канале $S_1 \rightarrow S_0$ возможны безызлучательные переходы в каналах $S_1 \rightsquigarrow T_1$ и $T_1 \rightsquigarrow S_0$. В канале $T_1 \rightarrow S_0$ может наблюдаться фосфоресценция, которая обычно регистрируется при низкой температуре или в обескислороженных растворах. Вероятность безызлучательного

Таблица 1. Значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}) для свободных оснований и металлокомплексов OEP и TRP при атмосферной концентрации кислорода и 293 К

Вещество	Φ_{Δ}	Φ_{Δ}
	толуол	CH_2Cl_2
H_2 -OEP	0.88	0.86
H_2 -TRP	0.7	0.79
Mg-OEP	0.39	0.2
Mg-TRP	0.65	0.35
Zn-OEP	0.72	0.75
Zn-TRP	0.63	0.67
Pd-OEP	0.9	0.93
Pd-TRP	0.94	0.94
Pt-OEP	0.84	0.9
Pt-TRP	0.84	0.94

Примечание. Значения Φ_{Δ} были определены с погрешностью не более ± 0.05 .

перехода $S_1 \rightsquigarrow T_1$ оказывается на несколько порядков меньше, чем вероятность внутренней конверсии, но наличие СОВ приводит к эффективному заселению триплетного состояния T_1 .

В работах Ермолаева и Свешниковой [31] было установлено, что при наличии СОВ внутренняя конверсия $S_1 \rightsquigarrow S_0$ является несущественной. Позднее подобный вывод был экспериментально подтвержден для молекул порфиринов [32]. Отметим, что для генерации синглетного кислорода с высокими значениями Φ_{Δ} необходимо эффективное заселение триплетного состояния ФС [1,2,11,16].

В табл. 1 представлены результаты измерений Φ_{Δ} для перечисленных выше соединений в растворах толуола и CH_2Cl_2 . Данные таблицы указывают на достаточно высокие значения Φ_{Δ} для многих соединений. Например, значения Φ_{Δ} для H_2 -OEP и H_2 -TRP, а также комплексов этих порфиринов с ионами Zn(II), Pd(II) и Pt(II) существенно превышают 0.5. Так, если для Mg-OEP в толуоле значение Φ_{Δ} составляет 0.39, то для Zn-OEP — 0.72, и достигает значения 0.94 для Pd-OEP. Для соединений TRP в толуоле наблюдается аналогичная тенденция. Данные табл. 1 указывают на максимальные значения величин Φ_{Δ} для соединений с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II), что обусловлено большим влиянием внутреннего тяжелого атома. Отметим, что даже при отсутствии внутреннего эффекта тяжелого атома в случае свободных оснований порфиринов (H_2 -OEP и H_2 -TRP) СОВ имеет достаточно большое значение [11,12], что видно из табл. 1.

Полученные в настоящей работе значения для Pd-OEP и Pd-TRP достаточно хорошо коррелируют со значениями Φ_{Δ} для нескольких соединений Pd-TRP [28] ($\Phi_{\Delta} = 0.9$), а также для Pd-OEP [33] ($\Phi_{\Delta} = 0.95$). Полученные данные позволяют усомниться в справедливости

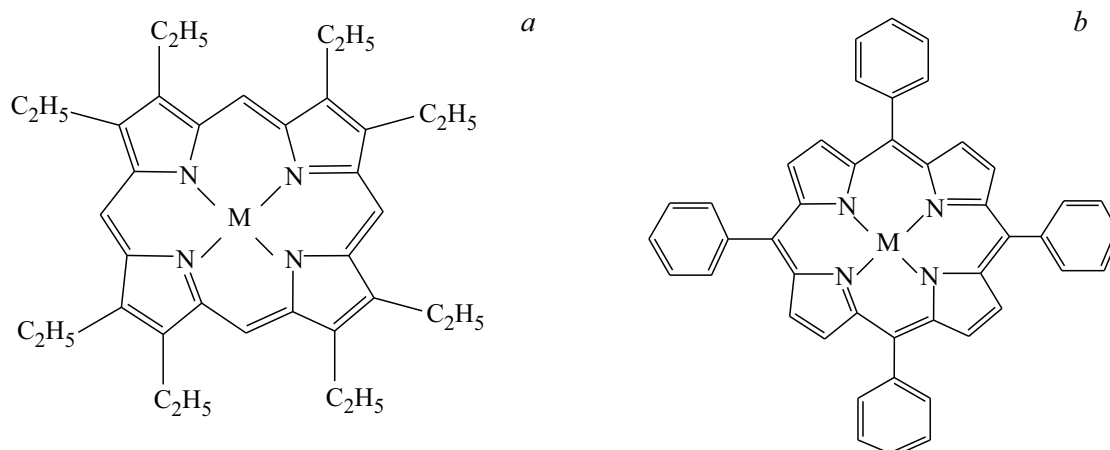


Рис. 1. Структурные формулы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (M-OEP) — *a*; 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (M-TPP) — *b*; где M = H₂-, Mg-, Zn-, Pd- и Pt-.

применения величины $\Phi_{\Delta} = 1$ для Pd-TPP в качестве стандарта, которая часто использовалась в [17].

Обнаружить достоверные данные в литературе о генерации синглетного кислорода комплексов порфиринов с Pt(II) не удалось.

В табл. 2 приведены данные о фотофизических параметрах исследованных порфириновых комплексов в состояниях S_1 и T_1 . В табл. 2 были использованы полученные авторами величины для ряда параметров, а также данные из работ [34–36]. Для большинства исследованных соединений наблюдается флуоресценция со временем жизни 10^{-8} – 10^{-9} с. Для H₂-OEP эта величина составляет 12.8 ns и уменьшается до величины менее чем 1.0 ns у Pd-OEP. Флуоресценция у Pt-OEP отсутствует вообще, но наблюдается достаточно слабая фосфоресценция. Главной причиной практически исчезновения флуоресценции и фосфоресценции для комплексов с Pd и Pt в растворах при атмосферной концентрации кислорода является высокоэффективная интерконверсия из синглетных в триплетные состояния. Отметим, что триплетные состояния этих соединений эффективно тушатся молекулярным кислородом [7–9]. Спектры фосфоресценции для соединений с Pt(II) можно регистрировать при 77 K [23], когда отсутствует диффузия кислорода. При температуре стеклования толуола (около 150 K) генерация синглетного кислорода исчезает, и регистрируется фосфоресценция Pd-OEP с временем жизни 1350 μ s [8]. Для образцов, в которых выполнена откачка кислорода, времена жизни для Pd-TPP составляют 440 μ s. Для Pt-TPP время жизни триплетного состояния уже имеет значение 59 μ s по данным [37].

Экспериментально полученные значения времен жизни в состояниях S_1 и T_1 (τ_{fl} , τ_{ph}), а также измеренные значения квантовых выходов флуоресценции (Φ_{fl}) [34–36] и выходов генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}) позволили вычислить остальные фотофизические параметры. Определены вероятности излучательных и безызлучательных переходов в молекулах ис-

следованных соединений. Вероятности рассчитывались исходя из фотофизических данных, представленных в табл. 2, по формулам, которые использовались ранее в [38,39]. При расчетах принималось, что сумма $\tau_{fl} + \Phi_{isc} = 1$ в соответствии с результатами [31,32]. Справедливость этого равенства для порфиринов доказана в многочисленных работах, т.е. деградация энергии S_1 -электронного возбуждения происходит в триплетном состоянии, а вероятность внутренней конверсии $S_1 \sim \sim S_0$ пренебрежимо мала.

Квантовый выход интерконверсии в триплетные состояния был определен с использованием данных о фотосенсибилизированной генерации синглетного молекулярного кислорода. Квантовый выход Φ_{isc} равен квантовому выходу генерации синглетного молекулярного кислорода Φ_{Δ} , если вероятность переноса энергии из нижнего триплетного состояния порфирина T_1 на основное состояние молекулярного кислорода составляет 100%. В случае порфиринов [2,17,38] с высокой вероятностью генерируется синглетный кислород, и в хорошем приближении $\Phi_{isc} = \Phi_{\Delta}$. Концентрация ФС в экспериментах составляла порядка 10^{-7} М/л, а концентрация молекулярного кислорода была более 10^{-3} М/л для использованных растворителей, что обеспечивало практически 100%-вероятность генерации синглетного кислорода при столкновениях между молекулами ФС и молекулярного кислорода.

Выход интерконверсии из T_1 -состояния определяется как $\Phi_{ic} = 1 - \Phi_{isc} - \Phi_{fl} - \Phi_{ph}$. Значения величин Φ_{ic} также приведены в табл. 2. Для свободных оснований и соединений с легкими металлами Mg(II) и Zn(II) фосфоресценция отсутствует при комнатной температуре в растворах с кислородом [40]. Поэтому для этих соединений величины $\Phi_{ph} = 0$. Для соединений с тяжелыми атомами Pd(II) и Pt(II) при комнатной температуре в растворах с кислородом наблюдается флуоресценция и фосфоресценция с низкими значениями квантовых выходов. На рис. 3 приведены спектры

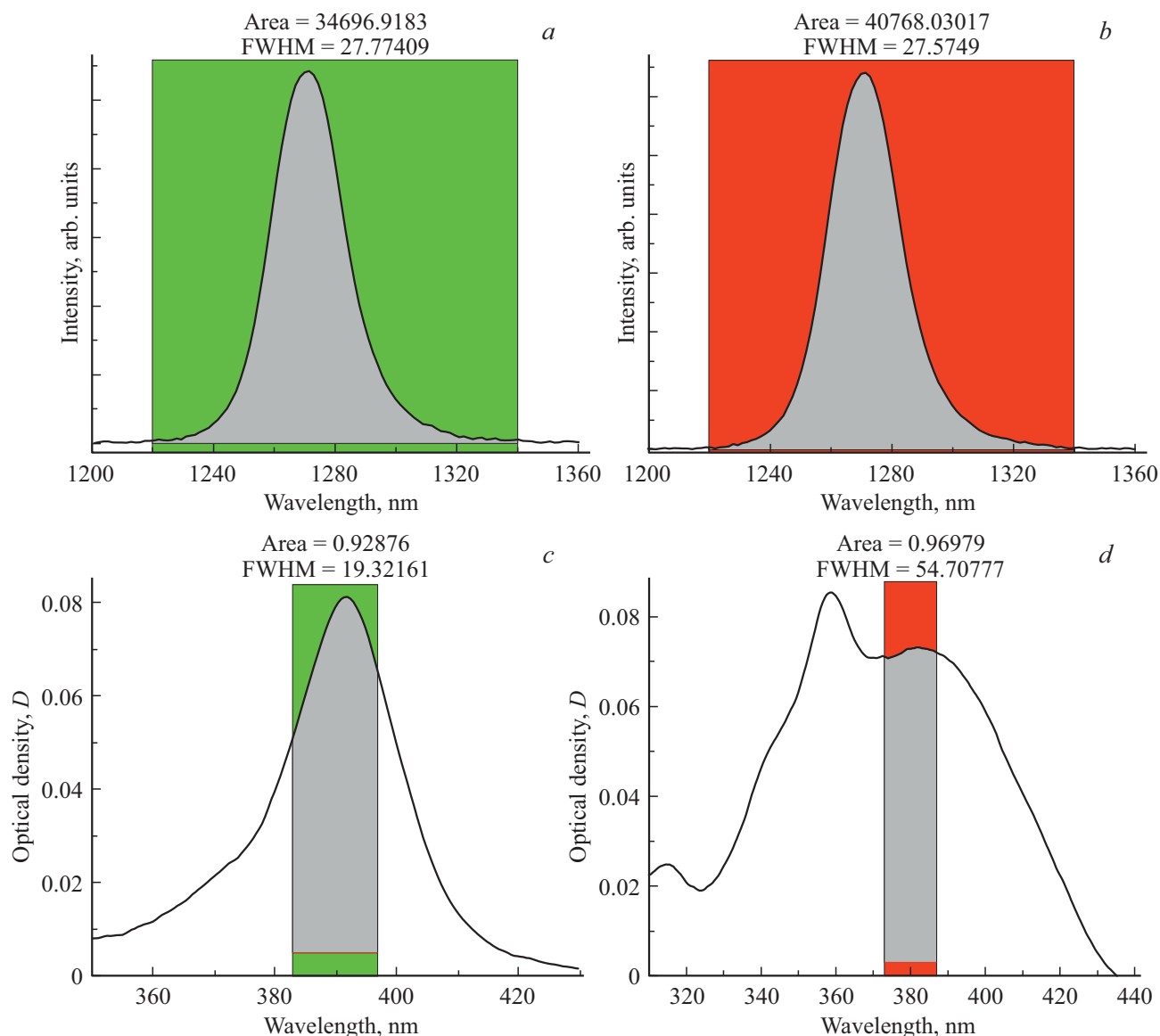


Рис. 2. Спектры люминесценции синглетного кислорода при использовании в качестве фотосенсибилизатора Pd-OEP (a) и стандарта — феналенона (b) и спектры поглощения Pd-OEP (c) и феналенона (d) в CH_2Cl_2 при 293 К. Интегральная интенсивность свечения синглетного кислорода и поглощения соответствует серой области на цветном изображении. Представленные данные носят иллюстративный характер и позволяют проиллюстрировать использованную методику определения квантового выхода синглетного кислорода.

флуоресценции и фосфоресценции для Pd-OEP, Pd-TPP, Pt-OEP и Pt-TPP. Квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции для указанных соединений были измерены относительным методом. В качестве стандарта был использован раствор Zn-TPP в толуоле с квантовым выходом 0.03 [41]. Низкие значения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции (от 10^{-3} до 10^{-5}) указывают на незначительный вклад излучательных процессов в дезактивацию состояния T_1 . В табл. 2 приведены значения вероятностей безызлучательного перехода $T_1 \sim S_0$ (K_{ic}^T) для большинства исследованных соединений, и видно, что скорость дезактивации K_{ic}^T чаще всего не достигает $1000 \mu\text{s}^{-1}$, тогда как для комплексов

с Pt значения составляют более $18000 \mu\text{s}^{-1}$. Отсюда следует вывод, что безызлучательная дезактивация состояния T_1 существенно усиливается за счет эффекта внутреннего тяжелого атома, что эквивалентно усилению СОВ. Полученные количественные оценки скорости безызлучательной дезактивации нижнего триплетного состояния для порфиринов подтверждают теоретические выводы о том, что с увеличением СОВ усиливается вероятность внутренней интерконверсии [42].

Излучательная дезактивация состояния T_1 , которая проявляется в виде фосфоресценции при 77 К, демонстрирует несколько иную тенденцию. Известно, что при такой температуре отсутствует диффузия молекулярного

Таблица 2. Фотофизические параметры синглетного и триплетного состояний для свободных оснований и металлокомплексов ОЕР и ТРР в толуоле при 293 К

Вещество	${}^1\tau_{\text{fl}}, \text{ ns}$	${}^1\Phi_{\text{fl}}$	$K_{\text{fl}}, \mu\text{s}^{-1}$	$K_{\text{isc}}, \mu\text{s}^{-1}$	$\Phi_{\text{isc}} = \Phi_{\Delta}$	Φ_{ic}	$\tau_{\text{ph}}, \mu\text{s}^{-1}$	$K_{\text{ic}}^{\text{T}}, \mu\text{s}^{-1}$
H ₂ -OEP	12.8	0.1	8.3	70	0.86	0.02	—	—
H ₂ -TRP	9	0.07	7.8	120	0.7	0.23	1380*	720
Mg-OEP	7.7	0.155	22.1	110	0.39	0.45	—	—
Mg-TRP	8.6	0.146	16.9	39	0.65	0.23	1350*	740
Zn-OEP	2.2	0.038	17.3	437	0.72	0.24	—	—
Zn-TRP	2.2	0.03	13.6	440	0.63	0.36	1200*	830
Pd-OEP	< 1.15	$5 \cdot 10^{-4}$	0.5	~ 999.5	0.9	0.1	300*	3330
Pd-TRP	< 1.10	$2 \cdot 10^{-4}$	0.2	~ 999.8	0.94	0.06	380*	2630
Pt-OEP	—	—	—	~ 1000	0.84	0.16	95**	10530
Pt-TRP	—	—	—	~ 1000	0.84	0.16	55**	18180

Примечание. K_{ic}^{T} — вероятность безызлучательного перехода $T_1 \sim \sim S_0$. ¹ Экспериментальные значения τ_{fl} и Φ_{fl} частично взяты из работы [34] и получены авторами. * Экспериментальные значения τ_{ph} взяты из работы [36]. ** Экспериментальные значения τ_{ph} взяты из работы [35].

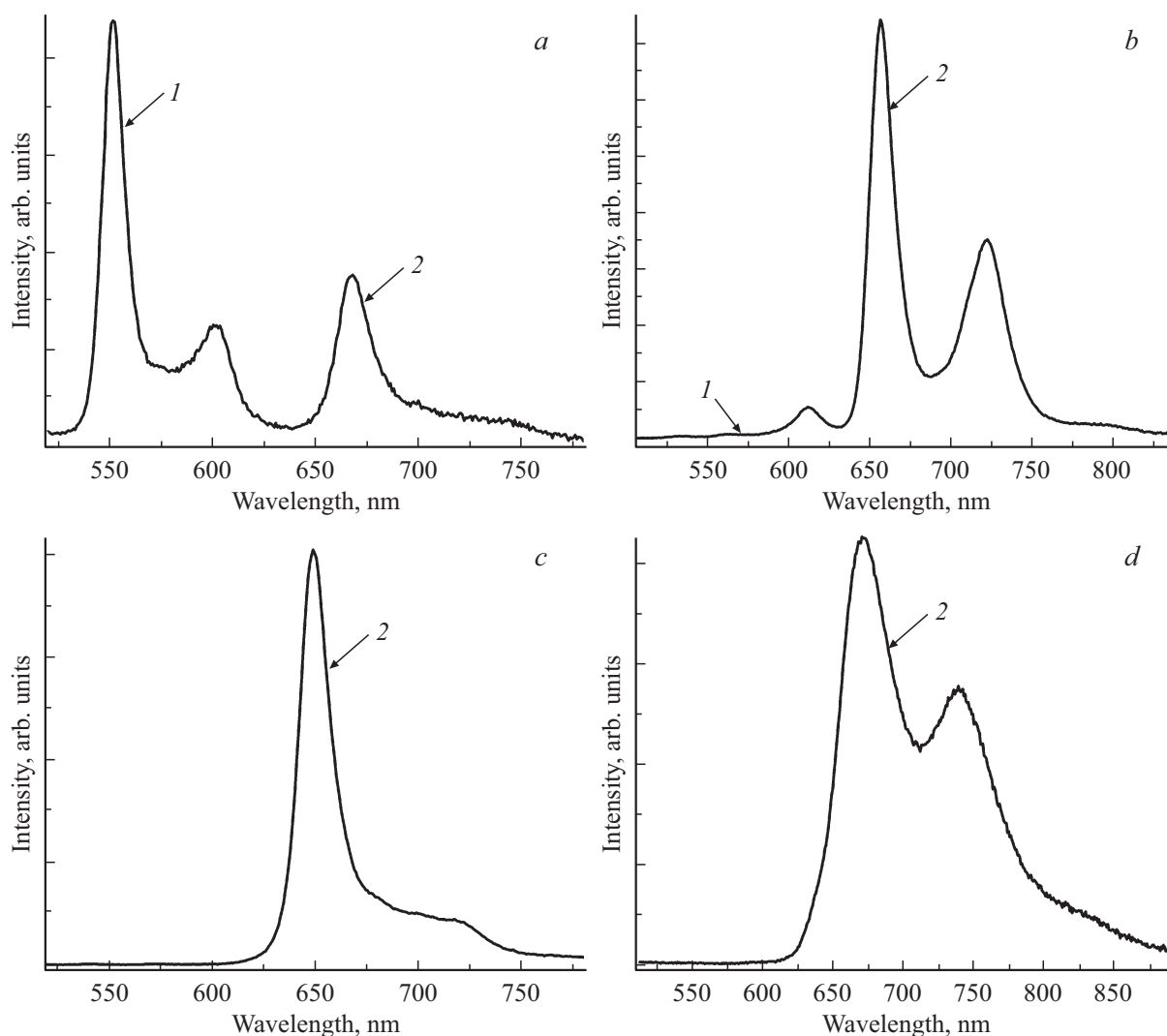


Рис. 3. Спектры флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) для Pd-OEP (a) в CH₂Cl₂; Pd-TRP (b) в толуоле; Pt-OEP (c) в CH₂Cl₂; Pt-TRP (d) в толуоле при 293 К и атмосферной концентрации кислорода.

кислорода и соответственно тушение триплетного состояния кислородом [11]. Например, для Pd-TPP квантовый выход фосфоресценции составляет 0.2 (время жизни около $3200\mu\text{s}$), тогда как для Pt-TPP уже 0.45 (время жизни около $290\mu\text{s}$) [23]. Вероятность излучательного перехода $T_1 \rightarrow S_0$ для Pd-TPP составляет $62.5\mu\text{s}^{-1}$ (на основании формул из [38]), тогда как у Pt-TPP аналогичная величина равна уже $155\mu\text{s}^{-1}$. Приведенные данные указывают на существенное влияние тяжелого атома (усиление СОВ и уменьшение влияния интеркомбинационного запрета) на скорости излучательной дезактивации состояния T_1 .

Приведенные данные о дезактивации нижнего триплетного состояния для указанных выше соединений с тяжелыми атомами демонстрируют различные закономерности влияния СОВ на скорости дезактивации триплетного состояния в присутствии молекулярного кислорода при комнатной температуре и при отсутствии диффузии кислорода в растворах при 77 К.

Заключение

Проведено спектроскопическое исследование эффективности генерации синглетного кислорода для свободных оснований $\text{H}_2\text{-OEP}$ и $\text{H}_2\text{-TPP}$, а также их металлокомплексов с ионами Mg(II) , Zn(II) , Pd(II) и Pt(II) . Измерены квантовые выходы генерации синглетного кислорода и установлено, что максимальные значения величин Φ_Δ характерны для соединений с ионами Pd(II) и Pt(II) , что обусловлено влиянием внутреннего тяжелого атома на эффективность интеркомбинационной конверсии. Для свободных оснований порфиринов ($\text{H}_2\text{-OEP}$ и $\text{H}_2\text{-TPP}$) отсутствует внутренний эффект тяжелого атома, но существенное СОВ приводит к высоким значениям Φ_Δ для этих соединений. Квантовый выход интерконверсии в триплетные состояния определен на основании данных о фотосенсибилизированной генерации синглетного молекулярного кислорода для исследованных соединений. Дезактивация нижнего триплетного состояния для ряда порфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) демонстрирует особенности влияния внутреннего тяжелого атома на скорости дезактивации триплетного состояния при комнатной температуре и при 77 К.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке средствами гранта БРФФИ № Ф20УКА-018 и ГНПИ „Конвергенция-2025“ 3.03.10.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences* (Comprehensive Series in Photochemical, Volume 13), ed. by S. Nonell, C. Flor. (RSC Publishing, Cambridge, UK, 2016). V. 1. P. 23–121. DOI: 10.1039/9781782622208
- [2] C. Schweitzer, R. Schmidt. *Chem. Rev.*, **103**, 1685 (2003). DOI: 10.1021/cr010371d
- [3] A. Buglak, M.A. Filatov, M.A. Hussain, M. Sugimoto. *J. Photochem. Photobiol. A*, **403** (1), 112833 (2020). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112833
- [4] K. Kopecky, H. Reich. *Can. J. Chem.*, **43**, 15 (1965).
- [5] C. Marian. *Adv. Rev.*, **2**, 187 (2012). DOI: 10.1002/wcms.83
- [6] S. Perun, J. Tatchen, C. Marian. *Chem. Phys. Chem.*, **9**, 282 (2008). DOI: 10.1002/cphc.200700509
- [7] S.Y. Egorov, A.A. Krasnovskii, I.V. Vychezhnanina, N.N. Drozdova. *Doklady Akademii nauk SSSR*, **310** (2), 471 (1990).
- [8] C. Grewer, H. Brauer. *J. Phys. Chem.*, **98** (16), 4230 (1994). DOI: 10.1021/j100067a006
- [9] A.A. Krasnovsky, A.S. Kozlov. *J. Photochem. Photobiol. A*, **329**, 167 (2016). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.06.026
- [10] D. Asturiol, M. Barbatti. *J. Chem. Phys.* **139**, 074307 (2013). DOI: 10.1063/1.4818490
- [11] А.С. Старухин, А.В. Горский, Я.З. Добковский. *Известия РАН, серия физическая*, **84** (3), 345 (2020). DOI: 10.31857/S0367676520030266 [A.S. Starukhin, A.V. Gorski, Ya.Z. Dobkovski. *Bull. Russ. Acad. Sci. Physics*, **84** (3), 267 (2020). DOI: 10.3103/S1062873820030223].
- [12] F.N. Terenin. *Acta Phys. Chem. USSR*, **18** (4), 246 (1943).
- [13] A.A. Krasnovsky. *Biophys. USSR*, **2**, 748 (1976).
- [14] A.A. Krasnovsky Jr. *J. Photochem. Photobiol. A*, **196** (2–3), 210 (2008). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.12.015
- [15] B.M. Dzhagarov, E.I. Sagun, V.A. Ganzha, G.P. Gurinovich. *Khimicheskaya Fizika*, **6** (7), 919 (1987).
- [16] M. DeRosa, R. Crutchley. *Coord. Chem. Rev.*, **233–234**, 351 (2002). DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00034-6
- [17] F. Wilkinson, W. Helman, A. Ross. *Phys. Chem.*, **22** (1), 113 (1993). DOI: 10.1063/1.555965
- [18] *Handbook of Photochemistry. Materials Science*. 3rd ed., ed. by M. Montalti, T. Gandolfi, A. Credi, L. Prodi. (SRC, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006). DOI: 10.5860/choice.44-4456
- [19] A. Adler, F. Longo, F. Kampas, J. Kim. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443 (1970). DOI: 10.1016/0022-1902(70)80535-8
- [20] M. da G.H. Vicente, K.M. Smith. *Current Organic Synthesis*, **11** (1), 3 (2014). DOI: 10.2174/15701794113106660083
- [21] A. Adler, R. Longo, J. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff. *J. Org. Chem.*, **32** (2), 476 (1967). DOI: 10.1021/jo01288a053
- [22] А.С. Старухин, А.В. Горский, М.З. Кияк. *Известия РАН. Сер. Физ.*, **82** (12), 1722 (2018). [A.S. Starukhin, A.V. Gorski, M.Z. Kijak. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, **82** (12), 1560 (2018). DOI: 10.3103/S1062873818120225].
- [23] D. Eastwood, M. Gouterman. *J. Mol. Spectr.*, **35**, 359 (1970). DOI: 10.1016/0022-2852(70)90179-7
- [24] A.A. Krasnovsky, A.S. Benditkis, A.S. Kozlov. *Biochemistry*, **84** (2), 153 (2019). DOI: 10.1134/S0006297919020068
- [25] O. Shimizu, J. Watanabe, K. Imakubo, S. Naito. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 3664 (1998). DOI: 10.1143/JPSJ.67.3664

- [26] P. Sen, C. Hirel, A.-G. Gürek, C. Andraud, Y. Bretonnière, M. Lindgren. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **17** (1), 965 (2013). DOI: 10.1142/S1088424613500739
- [27] R. Schmidt, C. Tanielian, R. Dunsbach, C. Wolff. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **79** (1), 11 (1994). DOI: 10.1016/1010-6030(93)03746-4
- [28] M. Gouterman, F. Schwarz, P. Smith. *J. Chem. Phys.*, **59** (2), 676 (1973). DOI: 10.1063/1.1680075
- [29] К.Н. Соловьев, Е.А. Борисевич. *УФН*, **175** (3), 247 (2005). DOI: 10.3367/UFNr.0175.200503b.0247
- [30] О.Л. Гладкова, А.С. Старухин, Н.Н. Крук. *Опт. и спектр.*, **110** (2), 263 (2011).
- [31] V.L. Ermolaev, E.B. Sveshnikova. *Acta Phys. Pol.*, **34**, 771 (1968).
- [32] A.T. Gradyushko, A.N. Sevchenko, K.N. Solovyov, M.P. Tsvirko. *Photochem. Photobiol.*, **11**, 387 (1970). DOI: 10.1111/j.1751-1097.1970.tb06011.x
- [33] A. Gorski, V. Knyukshto, E. Zenkevich, A. Starukhin, M. Kijak, J. Solarzski, A. Semeikin, T. Lyubimova. *J. Photochem. Photobiol. A*, **354**, 101 (2018). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.002
- [34] А.Т. Градюшко, М.П. Цвирко. *Опт. и спектр.*, **31** (3), 548 (1971).
- [35] D. Papkovsky, T. O’Riordan. *Journal of Fluorescence*, **15** (4), 569. (2005). DOI: 10.1007/s10895-005-2830-x
- [36] J. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. Richoux. *Coordination Chemistry Reviews*, **44**, 83 (1982). DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80518-4
- [37] S. Drouet, C. Paul-Roth, V. Fattori, M. Cocchi, J. Williams. *New J. Chem.*, **35**, 438 (2011). DOI: 10.1039/c0nj00561d
- [38] Э.И. Зенькевич, Е.И. Сагун, В.Н. Кнюкшто, А.М. Шульга, А.Ф. Миронов, О.А. Ефремова, Р. Боннет, М. Каддем. *ЖПС*, **63** (4), 599 (1996). [E.I. Zen’kevich, E.I. Sagun, V.N. Knyukshto, A.M. Shul’ga, A.F. Mironov, O.A. Efremova, R. Bonnett, M. Kaddeem. *J. Appl. Spectr.*, **63** (4), 502 (1996). DOI: 10.1007/BF02606894].
- [39] W. Maes, T. Ngo, G. Rong, A. Starukhin, M. Kruk, W. Dehaen. *Eur. J. Org. Chem.*, 2576 (2010). DOI: 10.1002/ejoc.201000180
- [40] М.П. Цвирко, К.Н. Соловьев, А.Т. Градюшко, С.С. Дворников. *Опт. и спектр.*, **38** (4), 705 (1975).
- [41] M. Taniguchi, J. Lindsey, D. Vocian, D. Holten. *J. Photochem. Photobiol. C*, **46** (3), 100401 (2021). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2020.100401.
- [42] Н.В. Ивашин, С.Н. Терехов. *Опт. и спектр.*, **126** (3), 285 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.03.47368.288-18