

УДК 535.373,544.174

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

© 2020 г. А. С. Старухин^{1, *}, А. В. Горский², Я. З. Добковский²

¹Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт физической химии Польской академии наук, Варшава, Польша

*E-mail: starukhin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Для ряда соединений (порфирины, металлопорфирины, порфицен, перилен, террилен и т.д.) зарегистрированы температурные зависимости времен жизни и эффективности генерации синглетного кислорода от температуры. На основании поведения указанных температурных зависимостей постулируется возможность реализации комплексов кислорода в основном электронном состоянии с металлопорфиринами и порфиценом в широком температурном диапазоне.

DOI: 10.31857/S0367676520030266

Кислород играет важную роль в мониторинге окружающей среды, в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Хорошо известно, что органические соединения в растворах и в присутствии кислорода могут интенсивно деградировать при облучении светом. Одной из наиболее существенной причин такого явления является процесс генерации синглетного кислорода [1, 2]. Синглетный кислород ($^1\text{O}_2$) является энергетически возбужденным состоянием молекулярного кислорода. Основное состояние молекулярного кислорода с точки зрения квантовой механики имеет спаренные валентные электроны и является триплетным ($^3\text{O}_2$). В случае синглетного кислорода реализуются два синглетных состояния $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ с энергиями 22.5 и 37 ккал · моль⁻¹ по отношению к основному электронному состоянию соответственно.

Один из путей получения синглетного кислорода в природе — это фотохимическая реакция, когда после поглощения молекулярной системой (фотосенсибилизатором) света и процессов последующей передачи энергии на триплетный молекулярный кислород генерируется синглетный кислород.

В самом простом случае после поглощения кванта света фотосенсибилизатор (P) переходит в первое возбужденное синглетное состояние $P(S_1)$, а затем за счет интеркомбинационной кон-

версии происходит переход в триплетное состояние $P(T_1)$. При этом процесс генерации синглетного кислорода проходит с созданием комплекса ($P-O_2$) со слабой связью (межмолекулярный процесс переноса энергии) между фотосенсибилизатором и кислородом [3]. При взаимодействии фотосенсибилизатора в состоянии $P(T_1)$ с молекулярным кислородом в триплетном состоянии ($^3\text{O}_2$) образуется синглетный кислород ($^1\text{O}_2$) как следствие триплет-триплетного (наиболее вероятно, процесса триплет-триплетной аннигиляции) переноса энергии, а фотосенсибилизатор возвращается в основное электронное состояние. Для реализации такого процесса необходима диффузия триплетных молекул (фотосенсибилизатора и молекулы триплетного кислорода) и потому синглетный кислород практически не генерируется при низких температурах, где диффузия кислорода отсутствует или сильно ограничена.

При образовании синглетного кислорода одним из путей релаксации в основное состояние является люминесценция в области 1270 нм, что позволяет надеяться на использование данного свечения в качестве своеобразного зонда для исследования ряда процессов, происходящих в растворах органических соединений при различных температурах.

В настоящем сообщении представлены данные по изучению температурной зависимости генерации синглетного кислорода для различных

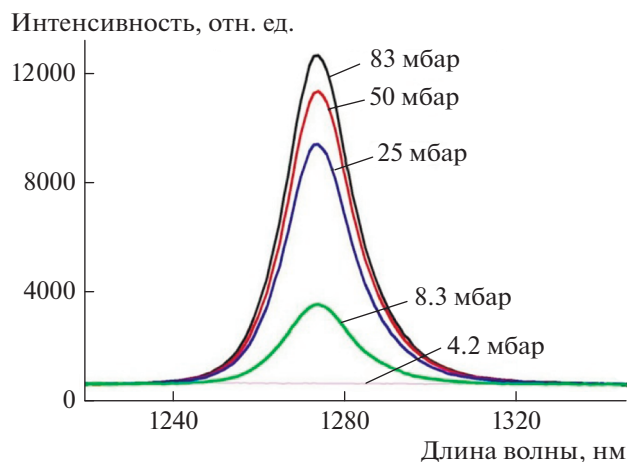


Рис. 1. Зависимость эффективности генерации синглетного кислорода от величины давления кислорода при использовании Pd-TRP в растворе толуола в качестве фотосенсибилизатора ($\lambda_{\text{возб}} = 425 \text{ нм}$).

фотосенсибилизаторов. Температурные зависимости квантового выхода генерации синглетного кислорода (КВСК) были измерены с использованием люминесцентного спектрометра с высокой чувствительностью в ближней ИК-области. Излучение синглетного кислорода регистрировалось с помощью двойного монохроматора BENTHAM DTMc300, который был укомплектован охлаждаемым фотоприемником Hamamatsu H10330C-75 с высокой чувствительностью в области 950–1700 нм. Возбуждение образцов осуществлялось излучением лазера Oportek RADIANT 355 с перестройкой излучения в диапазоне 200–2500 нм и длительностью импульса около 5 нс. Исследуемые образцы помещались в оптический криостат Optistat DN (Oxford) с возможностью перестройки и стабилизации температуры в области от 77 до 500 К с точностью до 0.1 К. Измерения квантового выхода генерации синглетного кислорода осуществлялись относительно известных характеристик стандартов с погрешностью до 10%. В качестве стандартов использовались значения квантовых выходов генерации для феналенона [3] или Pd-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтипорфирин (Pd-OEP) [4] в соответствующих растворителях.

На рис. 1 приведены спектры генерации синглетного кислорода при различных парциальных давлениях кислорода в растворе при использовании в качестве фотосенсибилизатора Pd-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (Pd-TRP) в толуоле при 293 К. Данные, приведенные на рис. 1, демонстрируют зависимость интенсивности люминесценции синглетного кислорода от концентрации кислорода в среде. При парциальном давлении кислорода в 83 мбар (приблизительное содержание кислорода в

атмосфере, что соответствует концентрации кислорода в толуоле $\sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) наблюдается наиболее интенсивная генерация синглетного кислорода, а при понижении парциального давления до 8.3 мбар (концентрация $\sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) наблюдается еще заметный сигнал люминесценции. При дальнейшем понижении до 5 мбар (концентрация $\sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) свечение синглетного кислорода практически не наблюдается. Приведенные для Pd-TRP данные подтверждают чувствительность используемой аппаратуры для измерений люминесценции синглетного кислорода.

Как было указано выше, синглетный кислород практически не генерируется при низких температурах, когда диффузия кислорода отсутствует. Для установления области нижних значений низких температур, при которых еще возможна генерация синглетного кислорода, выполнены измерения эффективности указанного процесса от температур.

Измерены температурные зависимости эффективности генерации синглетного кислорода при использовании в качестве фотосенсибилизаторов двух ароматических макроциклов — молекул перилена (ПЕР) и террилена (ТЕР). При использовании данных молекул в качестве фотосенсибилизаторов установлено наличие генерации синглетного кислорода в температурном диапазоне от 300 до 110 К, результаты измерения представлены на рис. 2. Видно, что эффективность генерации синглетного кислорода для ПЕР и ТЕР монотонно уменьшается при понижении температуры.

Точка зрения, что эффективность генерации синглетного кислорода определяется в основном эффективностью заселения триплетных состояний фотосенсибилизатора, является наиболее общепринятой. Известно, что выход в триплет в случае ПЕР в различных обескислороженных растворителях не превышает 0.02 [5]. Тогда выход генерации синглетного кислорода не должен превышать 1%. При атмосферной концентрации кислорода были измерены значения КВСК для раствора ПЕР в толуоле и зарегистрировано значение эффективности генерации около 25%, что значительно выше 1%. При этом еще раз отметим, что в последнем случае измерения выполнены для образцов при атмосферном давлении кислорода, в отличие от результатов измерений для обескислороженных образцов [5]. Столь высокие значения КВСК для ПЕР могут быть обусловлены в значительной степени процессом дополнительной генерации синглетного кислорода с участием синглетного электронного состояния ПЕР, а так же усиленной интеркомбинационной конверсией в растворах ПЕР, насыщенных кислородом [6].

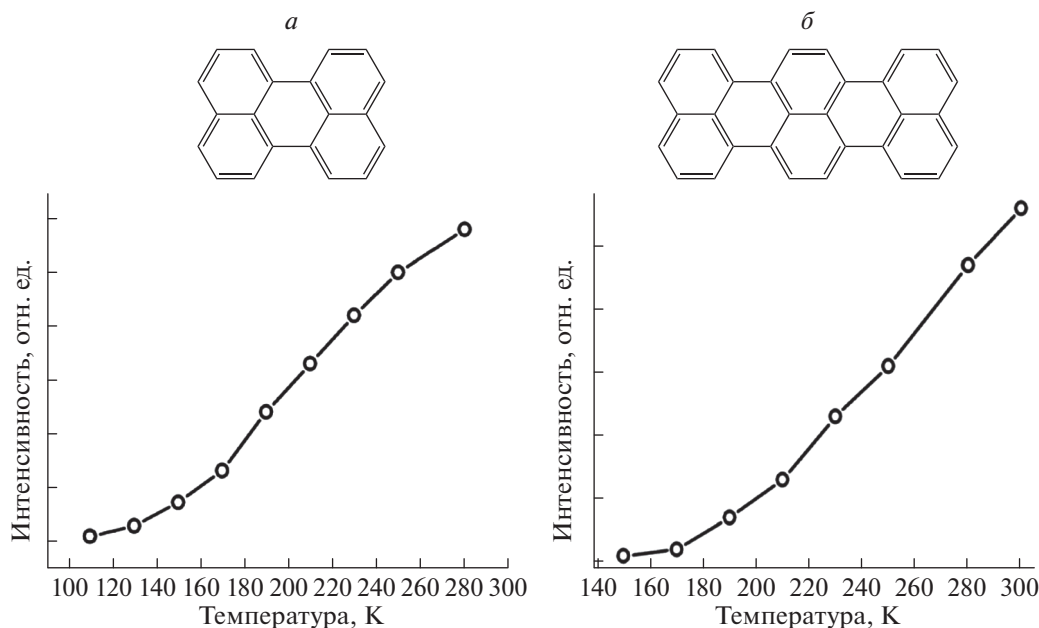


Рис. 2. Зависимость эффективности генерации синглетного кислорода от температуры для ПЕР (а) и ТЕР (б) в растворе толуола при атмосферной концентрации кислорода.

Для близкого по структуре сопряженного гетероциклического соединения ТЕР данные о параметрах триплетного состояния в растворах практически отсутствуют. Измерения КВСК были выполнены для ТЕР в толуоле при 293 К, и квантовый выход генерации синглетного кислорода составил 22%, что является достаточно большой величиной. Такое высокое значение КВСК может быть объяснено следующим образом. Для одиночных молекул ТЕР в кристаллах паратерфенила имеет место существенная температурная зависимость ряда внутримолекулярных параметров. Так, константа перехода из S_1 -состояния в T_1 -состояние (K_{23}) [7, 8] при 300 К составляла $42 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, понижалась до $2.3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ при 150 К и составляла всего $0.4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ при 5 К. Методом корреляции фотонов флуоресценции было продемонстрировано аналогичное поведение константы заселения триплетного состояния (K_{23}) от температуры. Так, при 4.2 К указанная константа составляла величину $1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и увеличивалась до $(120\text{--}2300) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ с разбросом для различных индивидуальных молекул при 300 К [9]. Такое поведение заселенности нижнего триплетного состояния с уменьшением температуры приводит к резкому падению заселения триплетного состояния фотосенсибилизатора и ведет к падению эффективности генерации синглетного кислорода при понижении температуры. Для ТЕР не исключается и механизм генерации синглетного кислорода при участии синглетного элект-

ронного состояния, как в случае ПЕР [6], но для проверки данного факта необходимы дополнительные эксперименты. Для ПЕР и ТЕР при понижении температуры величина КВСК уменьшается практически до нуля, что видно на рис. 2.

На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости КВСК для ряда порфиринов и порфицена. Видно, что зависимости от температуры КВСК значительно отличаются от приведенных на рис. 2 температурных зависимостей для ТЕР и ПЕР.

Для Pd-ОЕР, порфицена и ОЕР характерна достаточно слабая зависимость генерации синглетного кислорода от температуры. При изменении температуры от 300 до 140 К происходит даже незначительное усиление генерации синглетного кислорода (увеличение до 15%), а после кристаллизации растворителя генерация синглетного кислорода исчезает. Для Pd-ОЕР характерен переход в триплетное состояние практически со 100% выходом, что связано с сильным спин-орбитальным возмущением [4]. Зависимости поведения времени жизни фосфоресценции для растворов Pd-ОЕР и зависимость генерации синглетного кислорода для Pd-ОЕР при атмосферном содержании кислорода от температуры приведены на рис. 4. При изменении температуры от 300 до 150 К время жизни фосфоресценции Pd-ОЕР практически не изменяется. При дальнейшем понижении температуры время жизни резко нарастает и после кристаллизации уже практически не изменяет-

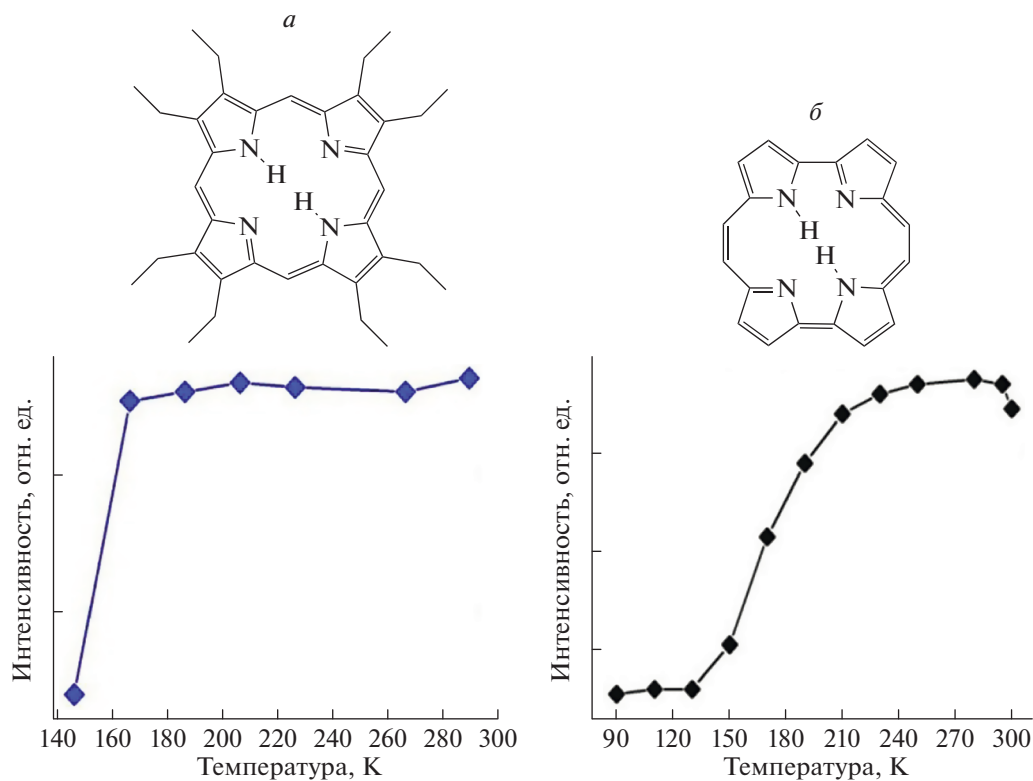


Рис. 3. Температурная зависимость эффективности генерации синглетного кислорода для ОЕР (а) и пофицена (б) в растворе толуола при атмосферной концентрации кислорода.

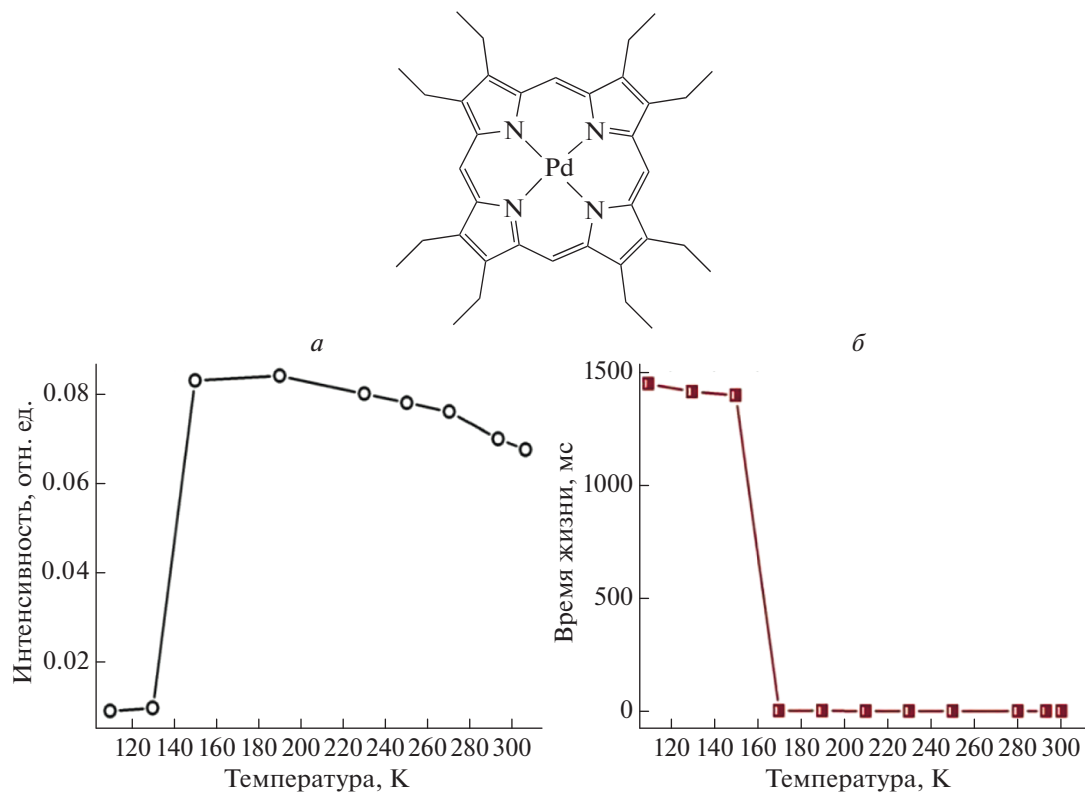


Рис. 4. Зависимость эффективности генерации синглетного кислорода (а) и зависимости времени жизни триплета (б) от температуры для Pd-ОЕР в растворе толуола при атмосферной концентрации кислорода.

ся. Аналогично поведение эффективности генерации синглетного кислорода от температуры, только эффективность генерации падает практически до нуля при достижении температуры кристаллизации.

Особенности поведения кислорода в растворителе неоднократно исследовались и обсуждались [10–12]. Малые размеры молекулы кислорода и обусловленный такими размерами высокий коэффициент диффузии позволяет ей близко подходить к растворенным молекулам и взаимодействовать с ними [10, 13–15]. В приведенных работах также экспериментально и теоретически показано, что и молекулярный, и синглетный кислород являются химически активными соединениями, которые способны образовывать комплексы с молекулами растворителя и растворенными веществами.

Ранее было указано, что процесс генерации синглетного кислорода проходит с созданием комплекса ($P-O_2$) со слабой связью (межмолекулярный процесс переноса энергии) между фотосенсибилизатором и кислородом. Также в работах [16, 17] было теоретически предсказано, что для порфицена и металлопорфирина возможно образование комплексов фотосенсибилизатор–кислород. Данные рис. 3 и 4 подтверждают, что такая ситуация для порфиринов и порфицена является очень вероятной и может обусловлена комплексованием кислорода по атомам азота пиррольных колец, которые также активно участвуют в различных взаимодействиях с окружением. Например, образование дипротонированных форм порфиринов в кислых средах и образование металлокомплексов проходят непосредственно с участием атомов азота пиррольных колец.

Отдельно рассмотрим ситуацию для Pd-OEP, для которого температурная зависимость генерации синглетного кислорода приведена на рис. 4а. Хорошо известно, что для данного соединения эффективность выхода в триплетное состояние практически 100% (см. [4] и ссылки там). На рис. 4б приведена зависимость от температуры времени жизни для Pd-OEP при атмосферном содержании кислорода. При изменении температуры от 300 до 150 К практически отсутствует зависимость от температуры, и только при более низких температурах время жизни фосфоресценции стремительно нарастает. Генерация синглетного кислорода в том же температурном интервале даже слегка увеличивается. Можно полагать, что в растворе при атмосферном давлении кислорода реализуется комплекс Pd-OEP– O_2 , который приводит, с одной стороны, к дезактивации триплетного состояния (рис. 4б), а при этом указанный комплекс приводит к эффективной генерации синглетного

кислорода с выходом практически 100%. При фазовом переходе (кристаллизация растворителя) такой комплекс становится неэффективным, что и приводит к резкому возрастанию времени жизни триплетного состояния. Еще одним фактом, подтверждающим данный вывод, являются значительные трудности при удалении кислорода из растворов Pd-OEP. В [4] для удаления кислорода проводились многократные циклы с замораживанием раствора при 77 К, затем откачка пространства над образцом до давления около 10^{-5} Торр. Только при повторении такой процедуры свыше 5 раз удавалось добиться практически полного удаления кислорода из исследованных растворов. Попытки добиться удаления кислорода при пропускании газообразного азота или гелия привели лишь к незначительному уменьшению содержания кислорода в растворе. Процедура с пропуском газов через раствор оказывалась достаточной для практически полного удаления кислорода из растворов при исследованиях ряда ароматических соединений.

Изложенные результаты демонстрируют эффективность использования регистрации люминесценции в качестве своеобразного зонда для изучения ряда процессов, происходящих при заселении триплетных состояний молекул в широком диапазоне температур. Выполненные экспериментальные исследования в сочетании с современными квантовомеханическими расчетами эффективности генерации синглетного кислорода при участии триплетных и синглетных состояний молекул позволят выяснить особенности взаимодействия кислорода с молекулярными соединениями, что окажется полезным при использовании исследованных молекул в качестве эффективных фотосенсибилизаторов для применения в фотодинамической терапии.

Работа была поддержана средствами ГНП “Ковергенция 2020, 3.4” и грантами БРФФИ № Ф18ПЛШГ-003 и № Ф18РА-012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nonell S., Flor C.* Singlet Oxygen: Applications in biosciences and nanosciences. V. 1. SRC Publishing, 2016. 472 p.
2. *Schweitzer Cl., Schmidt R.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 1685.
3. *Schmidt R., Tanielian C., Dunsbach R. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1994. V. 79. P. 11.
4. *Gorski A., Knyukshto V., Zenkevich E. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2018. V. 354. P. 101.
5. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 296 с.
6. *McLean F.J., McGarvey D.J., Truscott T.G. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. P. 3075.

7. *Banasiewicz M., Morawski O., Wiacek D. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 414. P. 374.
8. *Białkowska M., Makarewicz A., Banasiewicz M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 555. P. 131.
9. *Fleury L., Segura J., Zumofen G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 1148.
10. *Bregnhøj M., Westberg M., Minaev B.* // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 1920.
11. *Sato T., Hamada Y., Sumikawa M., Araki S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 19331.
12. *Jockusch S., Turro N., Thompson E. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 235.
13. *Koh E., Fluhr R.* // Plant Signal. Behav. 2016. V. 11. № 7. Art. № e1192742.
14. *Ивашин Н.В., Шупак Е.Е., Сагун Е.И.* // Опт. спектроск. 2015. Т. 118. № 1. С. 87; *Iyashin N., Shchupak E., Sagun E.* // Opt. Spectrosc. 2015. V. 118. № 1. P. 84.
15. *Snyder J., Skovsen E., Lambert J. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 4280.
16. *Asturiol D., Barbattia M.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. Art. № 074307.
17. *Rusydi F., Agusta M., Saputro A. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 2012. V. 81. Art. № 124301.