

## О МЕХАНИЗМЕ ТУШЕНИЯ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ Mg-ФТАЛОЦИАНИНА КОМПЛЕКСАМИ ПОРФИРИНОВ С СЕРЕБРОМ, НИКЕЛЕМ И ЖЕЛЕЗОМ

Kinetics of triplet state quenching of Mg phthalocyanine by porphyrin complexes of Ag, Ni and Fe were studied using flash photolysis technique. It is established that Mg phthalocyanine triplet state decay was nonexponential. Dependences of the characteristic parameter of the triplet state decay, on its concentration and time were nonlinear. These unusual dependences were explained in terms of mechanism of excited complexes formation from Mg phthalocyanine triplet state molecules and molecules of quenchers. Rate constants for processes of this mechanism were determined by computer fitting.

**Введение.** Среди тетрапиррольных соединений значительный интерес представляют их комплексы с магнием и переходными металлами. Mg-фталочанин (Mg-ФЦ) неоднократно рассматривался как модельное соединение для хлорофиллов, в молекулах которых присутствует ион  $Mg^{2+}$ .

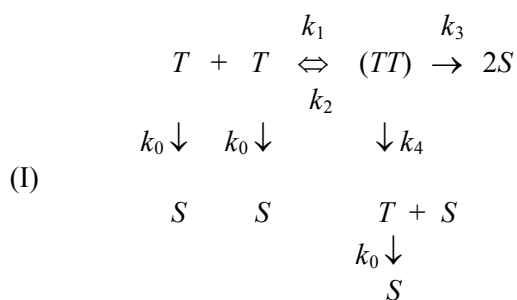
Изучение комплексов порфиринов с переходными металлами необходимо для понимания биологических процессов с участием таких соединений и роли в них ионов переходных металлов. Тушение триплетного состояния (ТС) ряда тетрапиррольных молекул комплексами порфиринов с Ag, Ni, и Fe изучено в ряде работ [1]. В данной работе получены новые данные о механизме такого процесса.

**Эксперимент и анализ.** Рассматривали влияние на кинетику дезактивации ТС Mg-ФЦ добавок Ni(II)-мезо-тетрафенилпорфина (Ni-ТФП), Ni(II)-этиопорфина I (Ni-ЭП), Ag(II)-ЭП и Fe(III)Cl-октаэтилпорфина (Fe-ОЭП). Регистрировали кинетику ослабления триплет-триплетного (ТТ) поглощения Mg-ФЦ. Измерения проводили на установке импульсного лампового фотолиза (длительность импульса света  $\tau_{1/2} \approx 20$  нс, энергия разряда  $\approx 200$  Дж) с фотоэлектрической регистрацией. Обработку кинетик выполняли как по стандартной методике [2], так и с применением компьютера путем оцифровки кинетических зависимостей. Результаты, полученные при использовании двух методов, достаточно хорошо соответствуют друг другу. На рис. 1–2 даны зависимости, полученные с применением второго из этих методов. Исследованные растворы были обезгажены по стандартной методике откачивания под вакуумом.

Большинство полученных зависимостей  $\ln \Delta D$  от времени  $t$  ( $\Delta D$  – уменьшение оптической плотности наведенного поглощения) при небольших концентрациях тушителей ( $[Q] \leq 4 \cdot 10^{-6}$  моль/л) и при их отсутствии являлись нелинейными. Следовательно, дезактивация ТС осуществлялась в целом по неэкспоненциальному закону. Конечные участки зависимостей  $\ln \Delta D(t)$  близки к линейным зависимо-

стям. Для зависимостей  $\ln \Delta D(t)$  отклонения от линейности наибольшие – при наибольших концентрациях Mg-ФЦ в ТС ( $[T]$ ). Такие отклонения максимальны для растворов, где были наибольшие  $[T]$ . Эти данные свидетельствуют в пользу того, что неэкспоненциальность для зависимости  $\ln \Delta D(t)$  обусловлена влиянием триплет-триплетной аннигиляции (ТТА). При увеличении  $[Q]$  эта неэкспоненциальность постепенно уменьшалась, дезактивация ТС происходила по закону, достаточно близкому к экспоненциальному. Это можно объяснить уменьшением  $[T]$  (в результате тушения ТС) и влиянием ТТА.

Определяли зависимости  $k([T])$ , где  $k$  – параметр, характеризующий скорость неэкспоненциальной дезактивации ТС. Значения  $k$  вычисляли по формуле  $k = d / dt [\ln(\Delta D_0 / \Delta D)]$  [2]. На рис. 1 приведен ряд зависимостей  $k([T])$ . Установлено, что такие графики являются нелинейными, и их вид зависит от  $[Q]$ . Ход зависимостей  $k([T])$  типа кривой 1 на рис. 1 (т. е. в отсутствие тушителей) ранее [3] был объяснен на основе ТТА через образование комплексов (ТТ) по схеме



где  $k_0 - k_4$  – константы скоростей отдельных процессов. Согласно кинетическому анализу [3] схемы (I), выражение

$$k = \frac{k_0 \left( k_2 + \frac{k_4}{2} \right) + k_1 \left( k_3 + \frac{k_4}{2} \right) [T]}{k_2 + \frac{k_4}{2} + k_1 [T]} \quad (1)$$

справедливо при больших  $[T]$ . Формула (1) описывает ход зависимости  $k([T])$  в целом.

Следовательно, при ТТА по схеме (I) зависимость  $k$  от  $[T]$  должна быть в целом нелинейной и иметь вид типа зависимости 1 на рис. 1.

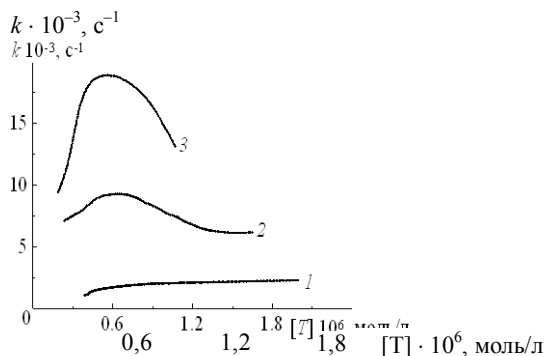
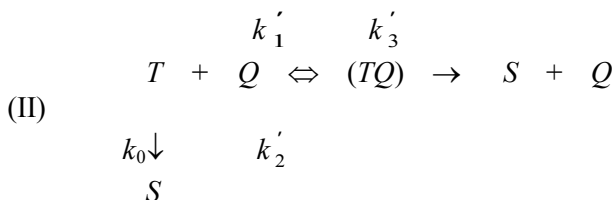


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра дезактивации ТС Mg-ФЦ в толуоле ( $[Mg-ФЦ] = 2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л) при  $[Ni-ТФП]$ , моль/л: 1 - 0; 2 -  $1,4 \cdot 10^{-5}$ ; 3 -  $4,0 \cdot 10^{-5}$

Несоответствие экспериментальных зависимостей  $k([T])$  характеру функции (1) имеет место и при меньших  $[T]$ . На рис. 1 для кривых 2 и 3 при уменьшении  $[T]$  значения  $k$  сначала возрастают, что не соответствует влиянию ТТА на ТС, а затем снова уменьшаются. Эти зависимости можно объяснить наложением на кинетику дезактивации ТС кинетики образования и распада других частиц. Этими частицами, по-видимому, являются комплексы  $(TQ)$  из взаимодействующих молекул Mg-ФЦ в ТС и молекул-тушителей в основном состоянии, образующиеся по следующей схеме:



где  $T$ ,  $S$  и  $Q$  - молекулы донора энергии в триплетном и основном состояниях и тушителя соответственно;  $k_0 - k_3$  - константы скоростей отдельных процессов.

Кинетические уравнения для квазиравновесного случая ТТА по схеме (I), возможного при малых  $[T]$  ( $[T] \leq 10^{-6}$  моль/л), имеют вид

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_0[T] + k_A[T]^2 + k_1'[T][Q] - k_2'[(TQ)], (2)$$

$$-\frac{d[(TQ)]}{dt} = -k_1'[T][Q] + (k_2' + k_3')[(TQ)], (3)$$

где

$$k_A = \frac{k_1 \left( k_3 + \frac{k_4}{2} \right)}{k_2 + k_3 + k_4}. (4)$$

Для квазиравновесного случая образования и распада комплексов  $(TQ)$  (при  $[(TQ)] \ll [Q]$ , что выполняется, по-видимому, для рассмотренных соединений, когда  $d[(TQ)]/dt = 0$ ) вместо уравнений (2) и (3) получим выражения

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_0[T] + k_A[T]^2 + k_3'[(TQ)], (5)$$

$$-\frac{d(\ln[T])}{dt} = k_0 + k_A[T] + k_3' \frac{[(TQ)]}{[T]}. (6)$$

В рассматриваемом примере

$$k = k_0 + k_A[T] + k_3' \frac{[(TQ)]}{[T]}. (7)$$

При уменьшении  $[T]$  последний член в уравнении (7) при постоянстве  $[(TQ)]$  должен возрастать. Однако для схемы (II) изменение  $[(TQ)]$  описывается разностью двух экспонент:

$$[(TQ)] = A k_1' [Q_0] \exp(-\lambda_1 t) - B k_1' [Q_0] \exp(-\lambda_2 t), (8)$$

где  $[Q_0]$  - полная концентрация тушителя ( $A$  и  $B$  определяются начальными условиями:  $\lambda_1 + \lambda_2 = k_0 + k_1'[Q] + k_2' + k_3'$ , согласно анализу уравнений (4) и (5),  $\lambda_1 = k_2' + k_3'$ ,  $\lambda_2 = k_0 + k_1'[Q]$  (при относительно малых  $[Q_0]$  при  $k_0 + k_1'[Q] \ll k_2' + k_3'$ )).

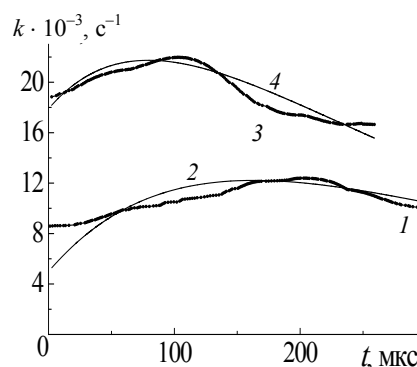


Рис. 2. Временные зависимости параметра дезактивации ТС Mg-ФЦ ( $[Mg-ФЦ] = 11,3 \cdot 10^{-6}$  и  $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л соответственно) в ДМФ при  $[Ni-ТФП]$ , моль/л: 1 -  $0,5 \cdot 10^{-5}$ ; 2 -  $2,6 \cdot 10^{-5}$ ; 3 -  $0,9 \cdot 10^{-5}$ ; 4 -  $1,5 \cdot 10^{-5}$

В случае изменения  $t$  значения  $[(TQ)]$  сначала возрастают, достигают максимума, а затем уменьшаются, и для  $k$  должно быть максимальное значение во времени, что и наблюдается на кривых 2 и 3 на рис. 1 и 2, где приведен ряд

экспериментальных зависимостей  $k(t)$ . По-видимому, немонотонные зависимости  $k([T])$  (кривые 2 и 3 на рис. 1) в определенной степени характеризуют образование и распад комплексов ( $TQ$ ). Как отмечалось выше, дезактивация ТС Mg-ФЦ при значительных  $[Q_0]$  происходит по закону, близкому к экспоненциальному, т. е.

$$[T] \approx [T_0] \exp(-k_T t), \quad (9)$$

тогда из уравнений (7)–(9) получим, что

$$k(t) \approx k_0 + C_1 \exp(-k_T t) + C_2 \exp[-(\lambda_1 - k_T)t] - C_3 \exp[-(\lambda_2 - k_T)t], \quad (10)$$

где  $C_1 = [T_0]$ ,  $C_2 = A k_1' [Q_0]$  и  $C_3 = B k_1' [Q_0]$ .

Используя компьютерное моделирование (подбирая значения  $\lambda_1 - k_T$ ,  $\lambda_2 - k_T$ ,  $C_2$  и  $C_3$ ) при сопоставлении рассчитанных зависимостей (10) и экспериментальных  $k(t)$ , получили зависимости  $k(t)$ , которые приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что рассчитанные зависимости  $k(t)$  соответствуют экспериментальным.

**Обсуждение результатов.** Установлено, что ход кривых  $k([T])$  зависит от величины  $[Q]$ . То, что немонотонный ход зависимостей  $k([T])$  при средних и малых  $[T]$  отчетливее проявляется при повышении  $[Q]$ , можно объяснить увеличением  $[(TQ)]$  при возрастании  $[Q]$  (увеличение в целом значений  $k$  при возрастании  $[Q]$ , очевидно, обусловлено тушением ТС (и, возможно, комплексов ( $TT$ )). Установлено, что значения  $C_2$  и  $C_3$  возрастают при увеличении  $[Q_0]$ , что соответствует характеру функций (8) и (10). Значения  $\lambda_1 = k_2 + k_3$ , характеризующие время жизни комплексов ( $TQ$ ), несколько меньше значений константы скорости дезактивации ТС при воздействии на него тушителей –  $\lambda_2$  (при моделировании соответствие экспериментальных и рассчитанных зависимостей  $k(t)$  для всех систем получено только при  $\lambda_1 < \lambda_2$ ). Такое соотношение  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представляется естественным при образовании комплексов ( $TQ$ ) (время жизни ТС молекул пигмента, не входящих в комплексы, сокращается в результате тушения больше, чем в комплексах). Последние, по-видимому, образуются вследствие проявления дисперсионных сил притяжения, которые для возбужденных состояний могут быть

больше, чем для основного из-за возрастания поляризуемости молекул при возбуждении.

Как установлено, при повышении  $[Q_0]$  значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  возрастают. Увеличение значений  $\lambda_2$  соответствует выражению  $\lambda_2 = k_0 + k_1' [Q]$ . Возрастание значений  $\lambda_1$  можно объяснить тем, что комплексы ( $TQ$ ) дезактивируются тушителями, как и молекулы Mg-ФЦ в ТС, в результате межмолекулярного переноса энергии по обменному механизму.

Тушение ТС Mg-ФЦ комплексами порфиринов с Ag, Ni и Fe в принципе может быть обусловлено как межмолекулярным переносом энергии ТС пигмента на низколежащие уровни, связанные с возбуждением ионов металлов (поскольку энергии ТС  $E_T$  молекул-тушителей, равные  $13\ 500 - 14\ 500\ \text{см}^{-1}$ , значительно больше  $E_T$  Mg-ФЦ) [1], так и фотопереносом электрона (ФПЭ) с молекулы Mg-ФЦ в ТС на молекулы-тушители. Согласно проведенной оценке, для рассматриваемого ФПЭ существуют значительные энергетические барьеры и эффективность его должна быть невелика. Можно сделать вывод о том, что наблюдавшееся тушение ТС Mg-ФЦ действительно обусловлено переносом энергии, а не ФПЭ.

**Заключение.** Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что наблюдавшееся тушение ТС Mg-ФЦ комплексами порфиринов с Fe, Ag и Ni происходит через образование возбужденных комплексов ( $TQ$ ) из взаимодействующих молекул.

### Литература

1. Сапунов, В. В. Тушение триплетных состояний Fe(II)- и Fe(III)-порфиринами / В. В. Сапунов, М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев // Биофизика. – 1977. – Т. 22, № 5. – С. 667–670.
2. Pekkarinen, L. Studies on Metastable States of Porphyrins. I. Spectra and Decay Kinetics of Tetraphenylporphine, Zinc Tetraphenylporphine and Bacteriochlorophyll / L. Pekkarinen, H. L. In-schitz // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82, № 10. – P. 2407–2411.
3. Сапунов, В. В. О кинетике триплет-триплетной аннигиляции в жидких растворах / В. В. Сапунов // Опт. и спектр. – 1995. – Т. 79, № 4. – С. 606–612.