

УДК 535.373.3 : 546.21

ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ  
МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА  
В СИНГЛЕТНОМ  $^1\Delta_g$  СОСТОЯНИИ,  
ГЕНЕРИРУЕМОГО В ВОДЕ СЕНСИБИЛИЗАТОРОМ — ПОРФИРИНОМ<sup>1</sup>

К. И. Салогиддинов, Б. М. Джагаров и Г. Д. Егорова

Методом лазерной импульсной флуорометрии обнаружена в водных растворах сенсibilизированная тетрафенилпорфин-сульфонатом и его комплексом с Pd (II) люминесценция молекулярного синглетного кислорода, соответствующая  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ -переходу. Дано краткое описание экспериментальной установки, с помощью которой были выполнены измерения длительности этой люминесценции. Время жизни  $^1\Delta_g$ -состояния  $O_2$  составило величину  $\tau = (4.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$  с в дейтерированной воде. Установлен верхний предел значения величины  $\tau$  в  $H_2O$ , составивший  $(3.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$  с.

Известно, что переходы между основным триплетным  $^3\Sigma_g^-$  и двумя низшими возбужденными состояниями  $^1\Delta_g$  и  $^1\Sigma_g^+$  строго запрещены по мультиплетности и симметрии в изолированной молекуле кислорода [1]. В результате времена жизни этих состояний составляют в газовой фазе при низких давлениях соответственно 45 мин и 6.9 с [2, 3].

В растворах время жизни  $\tau$  синглетного  $^1\Delta_g$ -состояния кислорода сокращается на несколько порядков и существенно зависит от природы растворителя, как показали косвенные [4], основанные на измерениях кинетики фотоокисления акцепторов синглетного кислорода, и прямые измерения [5-7] длительности свечения, соответствующего 0,0-полосе электронно-колебательного перехода  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  ( $\lambda_{\max} \approx 1270$  нм).

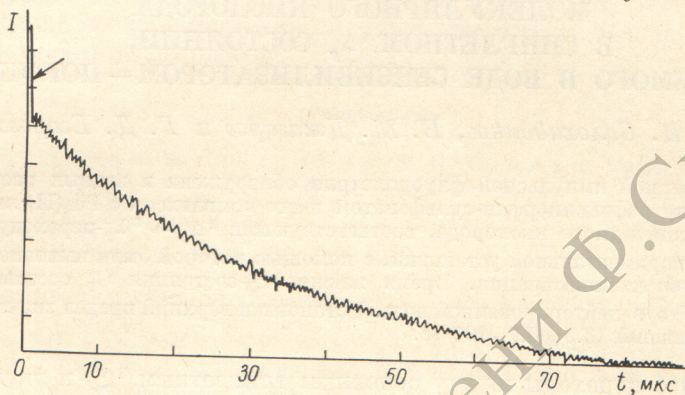
Цель настоящей работы заключалась в прямом измерении времени жизни  $^1\Delta_g$ -состояния в водных растворах, так как таковые данные до последнего времени отсутствовали, хотя имеются полученные с помощью косвенных методик многочисленные измерения величины  $\tau$ , значения которой лежат в интервале 2—7 мкс для обычной воды и 20—100 мкс для дейтерированной воды.

Синглетный кислород генерировался фотосенсибилизированным путем при тушении триплетных возбужденных молекул сенсибилизатора молекулярным кислородом и переноса энергии электронного возбуждения на молекулу кислорода. В качестве сенсибилизаторов использовались воднорастворимые порфирины — тетрафенилпорфин-сульфонат (ТФПС) и его комплекс с двухвалентным палладием (Pd-ТФПС). Для выбранных сенсибилизаторов были обнаружены высокие квантовые выходы триплетного состояния, измеренные на установке лазерного наносекундного фотолиза, описанной в работе [8]. В присутствии растворенного кислорода в условиях, когда сенсибилизатор находился в контакте с атмосферой, времена жизни триплетного состояния  $\tau_T$  сенсибилизатора Pd-ТФПС составляли  $(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$  и  $(2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$  с в  $D_2O$  и  $H_2O$  соответственно. Таким образом, у выбранных соединений (фотосенсибилизаторов) параметры внутримолекулярной энергетики обеспечивали эффективное образование синглетного кислорода.

Измерения длительности люминесценции синглетного кислорода проводились на специально созданной лазерной установке. В качестве источника фото-

<sup>1</sup> Доложено на Всесоюзном совещании по люминесценции, Харьков, октябрь 1982 г.

возбуждения использовался перестраиваемый лазер на растворе красителя 2-(4-бифенил-5-фенил)-1,3-оксазола в диоксане, который при возбуждении второй гармоники рубинового лазера генерировал световые импульсы длительностью 15—20 нс и энергией  $\approx 0.5$  мДж в спектральной области главного максимума в спектре поглощения сенсibilизатора. Система измерения кинетики затухания люминесценции включала фотоумножитель ФЭУ-83, интерференционный фильтр с максимумом пропускания при 1270 нм, кремниевую пластинку, пропускающую длины волн с  $\lambda > 960$  нм. Сигнал с фотоумножителя подавался на вход осциллографа С8-12, работающего в режиме ждущей развертки. Люминесценция регистрировалась под углом  $45^\circ$  по отношению к направлению возбуждения. Измерения проводились при комнатной температуре. В растворах, из которых был удален кислород, свечение отсутствовало. Осцил-



Кривая затухания люминесценции синглетного кислорода ( $^1\Delta_g$ ) в  $D_2O$ .  
Стрелкой отмечен рассеянный свет.

лограммы кривых затухания люминесценции фотографировались и подвергались стандартному обсчету.

Измерения дали следующие значения времени жизни синглетного кислорода в  $D_2O$ :  $(4.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$  с. Кинетика затухания люминесценции носила экспоненциальный характер. Типичная осциллограмма затухания люминесценции показана на рисунке. Полученное значение близко к величинам  $\tau$  в  $D_2O$ , измеренным с помощью косвенного метода [9, 10], основанного на измерении убыли оптической плотности дополнительно введенного в раствор акцептора кислорода. Для растворов в  $D_2O$  был зарегистрирован спектр люминесценции синглетного кислорода на стационарной люминесцентной установке, описанной в работе [11]. Спектр оказался аналогичен спектрам в других растворителях [12].

Сложнее оказалась ситуация при измерении  $\tau$  в обычной воде. В этом случае нами также был обнаружен сигнал, но значительно более слабый, длительность которого была  $(3.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$  с. Затухание свечения в пределах достигнутой точности носило примерно экспоненциальный характер. Как и в случае растворов в  $D_2O$ , удаление кислорода приводило к исчезновению сигнала. Однако чувствительность нашей установки не позволила провести опыты с повышенной концентрацией растворенного  $O_2$ . Не удалось надежно зарегистрировать также и спектр свечения.

Близость экспериментальных значений  $\tau$  и  $\tau_t$  в  $H_2O$  наводит на мысль, что не исключена возможность того, что свечение акцептора — синглетного кислорода — повторяет время жизни триплетного состояния молекулы донора. Это возможно при условии, когда собственное время жизни синглетного кислорода в  $H_2O$  заметно короче  $\tau_t$ . Поэтому на настоящем этапе можно утверждать, что время жизни синглетного кислорода в обычной воде составляет величину  $\tau \ll (3.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$  с.

Таким образом, нами выполнены измерения времен жизни синглетного кислорода в  $D_2O$  и дан верхний предел его значения в  $H_2O$ .

Данные, полученные в настоящей работе, показывают также, что тетрафенилпорфин-сульфонат и его комплекс с  $Pd(II)$  являются эффективными фото-

сенсibilizаторами образования синглетного кислорода, что представляет самостоятельный интерес с учетом того обстоятельства, что порфирины используются в фототерапии некоторых онкологических заболеваний, а терапевтический эффект предположительно связан с действием синглетного кислорода.

После того как данная статья была послана в печать, появились две работы, в которых были измерены значения  $\tau$  синглетного кислорода в  $D_2O$ , которые составили соответственно  $5.8 \cdot 10^{-5}$  [13] и  $6.8 \cdot 10^{-5}$  с [14].

#### Литература

- [1] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. 2nd. ed. Van Nostrand, N. Y., 1950.
- [2] R. M. Badger, A. C. Wright, R. F. Whitlock. *J. Chem. Phys.*, **43**, 4345, 1965.
- [3] L. Wallace, D. N. Hunten. *J. Geophys. Res.*, **73**, 4813, 1968.
- [4] P. M. Merkel, D. R. Kearns. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7244, 1972.
- [5] А. А. Красновский, мл. *Биофизика*, **21**, 748, 1976.
- [6] И. М. Бытева. *ЖПС*, **31**, 333, 1979.
- [7] К. И. Салохиддинов, И. М. Бытева, Б. М. Джагаров. *Опт. и спектр.*, **47**, 51, 1979.
- [8] Б. М. Джагаров, К. И. Салохиддинов, С. Л. Бондарев. *Биофизика*, **23**, 670, 1978.
- [9] P. M. Merkel, W. F. Smith, Jr. *J. Phys. Chem.*, **83**, 2834, 1979.
- [10] J. B. C. Matheson, R. Massoudi. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1942, 1980.
- [11] V. D. Tkachev, A. M. Mydryi. *Radiation Effects in Semiconductors*, *Inst. Phys. Cont.*, Ser. **31**, London—Bristol, 1977.
- [12] К. И. Салохиддинов, Б. М. Дзгагаров, И. М. Бытева, Г. Р. Гуринovich. *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 85, 1980.
- [13] J. R. Hurst, J. D. McDonald, G. B. Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2065, 1982.
- [14] P. R. Ogilby, Ch. S. Foote. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2069, 1982.

Поступило в Редакцию 7 мая 1981 г.