

УДК 535.353

О МЕХАНИЗМЕ ТУШЕНИЯ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ  
ХЛОРОФИЛЛОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛ Ag-ПОРФИРИНАМИ

Сапунов В. В., Соловьев К. Н.

Методом импульсной кинетической спектроскопии исследовано тушение триплетного состояния ряда тетрапиррольных молекул с различной энергией нижнего триплетного состояния Ag (II)-порфиринами. Полученные константы скорости тушения в 4–30 раз меньше констант скорости процессов, контролируемых диффузией молекул в растворе, определенных по формуле Вавилова—Дебая. На основе экспериментальных данных и результатов анализа сделан вывод о том, что наблюдаемое тушение связано с процессом образования комплексов из молекулы донора в триплетном состоянии и молекулы акцептора в основном состоянии. Оценены величины констант скоростей процессов образования и распада комплексов. Большие значения констант скорости распада комплексов ( $> 10^6 \div 10^7 \text{ с}^{-1}$ ) свидетельствуют об относительной нестабильности таких комплексов и о большой эффективности процесса преобразования энергии возбуждения в комплексах.

Процессы дезактивации электронных возбужденных состояний органических молекул при их взаимодействии с другими многоатомными молекулами играют важную роль в различных биологических процессах, в том числе и с участием комплексов переходных металлов, к важнейшим из которых относятся комплексы с тетрапиррольными пигментами — Fe-порфирины и цианкобаламин (витамин  $B_{12}$ ). Тушение нижнего триплетного состояния хлорофиллоподобных молекул комплексами Fe, Ni, Ag и Co с тетрапиррольными макроциклами исследовано в [1–4]. В этих работах установлено, что такие комплексы эффективно тушат нижнее триплетное состояние органических молекул, и показано, что рассмотренные тушители, за исключением цианкобаламина, обладают низлежащими состояниями, связанными с возбуждением иона металла. В то же время механизм тушения в подобных системах до конца неясен, в связи с чем представляется необходимым дальнейшее исследование тушения возбужденных состояний в таких системах.

Данная работа посвящена исследованию механизма тушения триплетного состояния Pd(II)-порфиринов и Mg-фталоцианина (Mg-ФЦ) Ag(II)-мезо-тетрафенилпорфином (Ag-ТФП) и Ag(II)-этиопорфином I (Ag-ЭП) в толуоле и диметилформамиде (ДМФ) при комнатной температуре. Ag-порфирины являются родственными соединениями для природных Fe-порфиринов, Pd-порфирины выбраны в качестве доноров электронной энергии, поскольку они обладают интенсивной флуоресценцией в жидких растворах при комнатной температуре, что упрощает проведение измерений. Mg-ФЦ использован как донор с малой энергией нижнего триплетного состояния ( $E_T \sim 9000 \text{ см}^{-1}$  [5]).

Кинетика затухания флуоресценции Pd-ЭП и Pd-ТФП регистрировалась на установке с импульсным фотовозбуждением (длительность импульса света  $\tau_{1/2}^{imp} \sim 3 \text{ нс}$ , энергия  $E \sim 4\text{--}10 \text{ Дж}$ ) в максимуме их спектров флуоресценции — при 665 нм для Pd-ЭП и 692 нм для Pd-ТФП. Кинетика триплет-триплетного поглощения Mg-ФЦ регистрировалась на установке импульсного фотолитографа ( $\tau_{1/2}^{imp} \sim 25 \text{ нс}$ ,  $E \sim 100\text{--}200 \text{ Дж}$ ) в максимуме его спектра триплет-триплетного поглощения при 470 нм. Все растворы находились в вакуумных кюветках и обезгаживались по стандартной методике: многократное замораживание — откачивание под вакуумом — оттаивание.

Для достаточно широкого диапазона концентраций Ag-ТФП выполнены измерения зависимости длительности фосфоресценции ( $\tau$ ) Pd-ЭП (концентрация донора (Pd-ЭП)  $C_D=8.3 \cdot 10^{-6}$  моль/л) и Pd-ТФП ( $C_D=2.7 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Полученные графики  $\tau^{-1}$  от концентрации акцептора ( $C_A$ ) приведены на рис. 1 и 2 (в [2] зависимость  $\tau^{-1}$  Pd-ЭП от  $C_A$  была измерена для узкого интервала  $C_A$ ,  $C_A=2.0, 4.0$  и  $8.0 \cdot 10^{-6}$  моль/л при  $C_D=1.0 \cdot 10^{-6}$  моль/л, константа скорости тушения  $K_T=2.5 \cdot 10^9$  (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$ ). Как видно из рисунков, во всем диапазоне  $C_A$  тушение является линейным. Определенные по формуле Штерна—Фольмера  $\tau^{-1}=\tau_0^{-1}+K_T C_A$  значения  $K_T$  равнялись: для системы с Pd-ЭП —  $2.6 \times 10^9$  (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$ , а для системы с Pd-ТФП —  $2.9 \cdot 10^9$  (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$ . Необ-

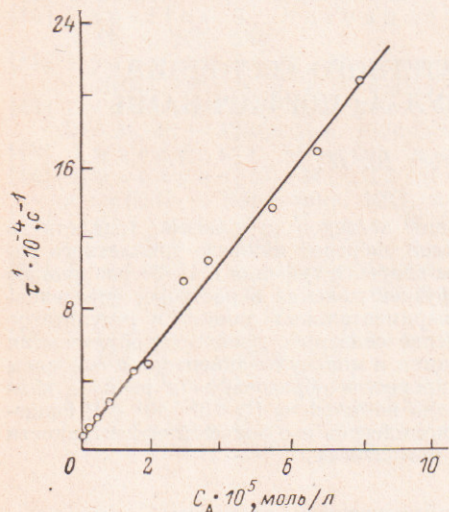


Рис. 1. Зависимость константы скорости дезактивации триплетного состояния  $K=\tau^{-1}$  Pd-ЭП от концентрации Ag-ТФП в толуоле при 293 К.

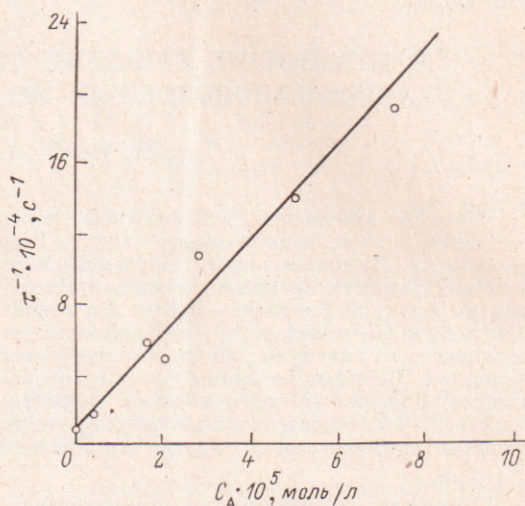


Рис. 2. Зависимость константы скорости дезактивации триплетного состояния Pd-ТФП от концентрации Ag-ТФП в толуоле при 293 К.

ходимо отметить, что полученные значения  $K_T$  примерно в 4 раза меньше величины константы скорости процессов, контролируемых диффузией молекул в растворе  $K_d$ , определенной по формуле Вавилова—Дебая [6]

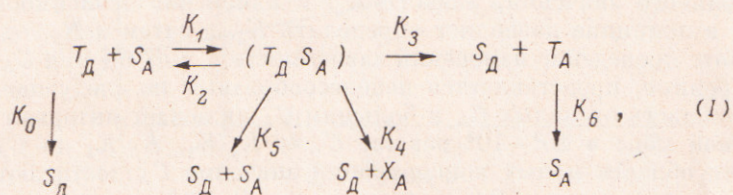
$$K_d = \frac{8kT}{3000\tau} \quad (1)$$

и равной для толуола  $1.1 \cdot 10^{10}$  (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$  при 293 К [6]. Кроме того, эти значения  $K_T$  примерно в 2 раза меньше максимальных значений  $K_T$ , полученных для систем с участием хлорофиллоподобных молекул в толуоле [1], а также при тушении триплетного состояния органических соединений комплексами ряда переходных металлов [7].

Возможны несколько причин уменьшения величины  $K_T$  по сравнению с величиной  $K_d$ . В [2] предполагается, что это обусловлено наличием в молекуле Ag-ТФП четырех фенильных колец, расположенных под углом около  $90^\circ$  к плоскости макроцикла, что должно затруднить сближение молекул и протекание процесса межмолекулярного переноса электронной энергии. Однако полученные в данной работе близкие значения  $K_T$  для системы с Pd-ТФП, где такие фенильные кольца есть, и с Pd-ЭП, в молекуле которого фенильных колец нет, свидетельствуют о том, что наличие фенильных колец не оказывает заметного влияния на величину  $K_T$ . По-видимому, причина меньшего значения  $K_T$  по сравнению с  $K_d$  связана с особенностями механизма тушения. Отмеченное уменьшение величины  $K_T$  может иметь место, если процесс тушения обратим. К таким процессам относятся обратимый межмолекулярный перенос электронной энергии [8] и обратимое образование комплексов из молекулы донора электронной энергии в триплетном состоянии и молекулы акцептора в основном состоянии [9, 10]. Однако обратимый перенос электронной энергии для рассмотрен-

ных систем можно исключить, поскольку для него  $K_T$  должна зависеть от  $C_D$  [8], что не соответствует экспериментальным результатам для системы с Pd-ЭП, полученным в данной работе и в [2] (из результатов, приведенных ранее, следует, что  $K_T$  практически одинакова для  $C_D=8.3 \cdot 10^{-6}$  (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$  и  $C_D=1.0 \cdot 10^{-6}$  (моль/л) $^{-1} \cdot c^{-1}$ ). Наблюдаемая независимость величины  $K_T$  от  $C_D$  для системы с Pd-ЭП позволяет исключить и возможный процесс тушения фосфоресценции Pd-ЭП в результате образования фосфоресцирующих комплексов между молекулами Pd-ЭП и Ag-ТФП в основном состоянии с  $\tau$ , меньшим, чем для Pd-ЭП, когда  $K_T$  также должна зависеть от  $C_D$ . Образование комплексов в основном состоянии не обнаружено и по спектрам поглощения.

Наиболее вероятным процессом, при котором  $K_T < K_d$ , представляется процесс тушения триплетного состояния донора в результате обратимого образования комплексов из молекулы донора в триплетном состоянии и молекулы акцептора в основном. В то же время тушение, по-видимому, связано с межмолекулярным переносом электронной энергии, поскольку по своим свойствам рассмотренные в данной работе системы близки к системам, для которых получены доказательства того, что тушение триплетного состояния доноров связано с переносом энергии на тушитель [1, 2, 11]. Предполагаемая схема тушения имеет следующий вид:



где  $T_D$  и  $T_A$  — молекулы донора и акцептора в триплетном состоянии,  $S_D$  и  $S_A$  — эти молекулы в основном состоянии,  $X_A$  — низколежащие состояния, связанные с возбуждением  $Ag^{2+}$ . Следует отметить, что взаимодействие неспаренного  $d$ -электрона  $Ag^{2+}$  с  $\pi$ -электронами порфирина приводит к появлению вместо триплетного состояния порфиринового макроцикла двух относительно близкорасположенных дублетного и квартетного состояний, обозначаемых обычно как  ${}^2T_1$  и  ${}^4T_1$ , однако в целях простоты изложения мы будем говорить о триплетном состоянии акцептора и о  $T-T$  переносе энергии. Возможно, что между состояниями пары донор—акцептор ( $T_D S_A$ ) и последующими  $T_A + S_D$ ,  $X_A + S_D$  и  $S_A + S_D$  существуют и другие их состояния, например комплексы ( $T_A S_D$ ) и ( $X_A S_D$ ), поскольку образование  $T_A + S_D$  и  $X_A + S_D$  непосредственно из комплекса молекул в других спиновых состояниях представляется маловероятным. Схема (1) учитывает, что процессы переноса энергии в соответствии с экспериментальными данными необратимы (об этом говорилось ранее).

Согласно кинетическому анализу механизма тушения со схемой, подобной (I) [12-14], дезактивация триплетного состояния доноров для ряда соотношений между константами скоростей  $K_0 \div K_5$  должна происходить по экспоненциальному закону и определяться константами скорости дезактивации  $K = \tau^{-1}$ , имеющими следующие выражения.

При малых  $C_A$ , когда справедливы неравенства  $K_1 C_A \ll K_2$ ,  $K_{II}$  (где  $K_{II} = K_3 + K_4 + K_5$  и  $K_0 \ll K_2$ ,  $K_{II}$ ) возможны три следующих случая.

1. При  $K_2 \sim K_n$

$$K = K_0 + \frac{K_1 C_A K_n}{K_2 + K_n}, \quad (2)$$

причем константа скорости тушения  $K_T$  имеет следующий вид:

$$K_T = \frac{K_1 K_n}{K_2 + K_n}, \quad (3)$$

т. е.  $K_T < K_1$ .

2. При  $K_2 \gg K_n$

$$K = K_0 + \frac{K_1 C_A K_n}{K_2}, \quad (4)$$

$$K_T = \frac{K_1 K_n}{K_2}, \quad (5)$$

т. е.  $K_T \ll K_1$ .

3. При  $K_2 \ll K_n$

$$K = K_0 + K_1 C_A, \quad (6)$$

$$K_T = K_1. \quad (7)$$

При увеличении  $C_A$ , когда выполняются соотношения  $K_1 C_A \sim K_2$  и  $K_1 C_A + K_2 \gg K_0 + K_n$ , тушение перестает быть линейным,  $K$  имеет следующий вид:

$$K = \frac{K_2 K_0 + K_1 C_A K_n}{K_2 + K_1 C_A}. \quad (8)$$

Необходимо отметить также, что, согласно анализу [12-14], при больших  $C_A$ , когда выполняется условие  $K_1 C_A \gg K_2, K_3, K_4$ , величина  $K$  достигает своего предельного значения, равного  $K_n$ , и измерение зависимости  $\tau^{-1}$  при больших  $C_A$  в принципе позволяет определить  $K_n$ , а затем и  $K_2$ , однако в настоящей работе проведение измерений зависимости  $\tau^{-1}$  от  $C_A$  при  $C_A$ , больших, чем рассмотренные, представляется нецелесообразным по следующей причине. Переходная область от малых  $C_A$  к большим  $C_A$  включает интервал изменения  $C_A$  по крайней мере в  $10^3-10^4$  раз (от  $C_A \ll K_2/K_1, K_3/K_1$  до  $C_A \gg K_2/K_1, K_3/K_1$ ), а для области малых концентраций значения  $C_A$  достигают величины  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л для систем с Pd-порфиринами и  $9 \cdot 10^{-6}$  моль/л — с Mg-ФЦ и, следовательно, области больших  $C_A$  должны удовлетворять значения  $C_A$  порядка и больше  $10^{-1}$  моль/л, что невозможно практически достичь из-за низкой растворимости Ag-порфиринов.

Экспериментальные данные для систем с Pd-порфиринами соответствуют случаю 1 схемы (I), когда  $K_T < K_1$  ( $K_1$  — константа скорости образования комплексов, этот процесс, по-видимому, контролируется диффузией, т. е.  $K_1 = K_d$ , где  $K_d$  определяется по формуле (1)). Следует отметить, что для всех образцов фосфоресценция Pd-ЭП и Pd-ТФП затухала по экспоненциальному закону, что также соответствует результатам анализа [12-14].

Сопоставление экспериментальных данных и результатов кинетического анализа позволило оценить величину ряда констант скоростей схемы (I). Прежде всего отметим, что величина  $K_0$  определяется непосредственно из экспериментальных данных, как  $\tau^{-1}$  при  $C_A \rightarrow 0$ . С помощью графиков на рис. 1 и 2 установлено, что для системы с Pd-ЭП  $K_0 = 8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ , а с Pd-ТФП —  $K_0 = 9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ . Далее, как было отмечено, можно положить, что  $K_1 = K_d = 1.1 \cdot 10^{10} (\text{моль/л})^{-1} \times \text{с}^{-1}$  (293 К). Поскольку экспериментальные результаты соответствуют случаю 1 кинетического анализа (в частности,  $K_T < K_1 = K_d$ ),  $K_T$  определяется выражением (3). Подставляя в это выражение значение  $K_1 = K_d$  и экспериментальные значения  $K_T$ , получим, что для системы с Pd-ЭП  $K_2 \approx 3.2 K_n$ , а для системы с Pd-ТФП  $K_2 \approx 2.8 K_n$ , т. е. в обоих случаях  $K_2 \sim K_n$ . Другими условиями, при которых справедливы выражения (2), (3), помимо  $K_2 \sim K_n$  являются условия  $K_1 C_A \ll K_2, K_n$  и  $K_0 \ll K_2, K_n$ . Используя значения  $K_1 = K_d$  и максимальные экспериментальные значения  $C_A^{\text{max}} = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, получаем, что  $K_2, K_n \gg 8.8 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ , поэтому можно полагать  $K_n > 3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  и, используя полученные соотношения между  $K_2$  и  $K_n$ , получаем, что  $K_2 > 9 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  для обеих систем. В этом рассуждении мы полагаем, что знак « $\gg$ » соответствует разнице не менее чем в 30 раз. Это численное значение, хотя и произвольное, не влияет существенно на результаты оценки. Значения  $K_n$  и  $K_2$  много больше  $K_0$ , что соответствует соотношению, при котором выполняется (2), (3). Следует отметить, что полученные таким образом значения  $K_2$  и  $K_n$  весьма велики, в частности они значительно больше величин соответствующих им констант скоростей для процесса образования комплексов типа  $(T_1 S_0)$  для молекул Pd-ТФП [13].

Rd-ЭП [14], особенно  $K_n$  ( $v > 10^3$  раз). Это свидетельствует об относительной нестабильности образующихся комплексов ( $T_dS_A$ ) и о быстром преобразовании комплексов в последующие состояния пары донор—акцептор.

Помимо систем, где перенос энергии может происходить по двум каналам — на триплетное состояние и на низколежащие состояния, связанные с возбуждением  $Ag^{2+}$  акцептора, были рассмотрены и системы, для которых перенос энергии может осуществляться только на указанные низколежащие состояния. Донором электронной энергии здесь являлся Mg-ФЦ. Ввиду малой энергии его нижнего триплетного состояния по сравнению с нижним триплетным состоянием акцептора — Ag-ЭП ( $E_T \approx 14\,700$  см<sup>-1</sup>),  $T-T$  перенос энергии от донора к акцептору для таких систем пренебрежимо мал. Рассмотрение Ag-ЭП представляло интерес, поскольку в отличие от Ag-ТФП в молекуле ЭП нет фенильных колец, она является типичным плоским порфириновым макроциклом. В качестве растворителя использовался, как и для предыдущих систем, толуол, а также ДМФ. Это связано с тем, что Mg-ФЦ плохо растворяется в толуоле,

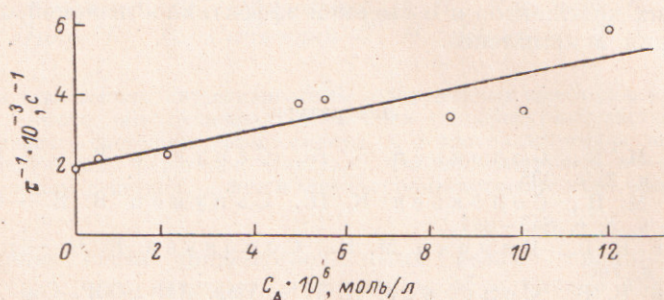


Рис. 3. Зависимость константы скорости дезактивации триплетного состояния Mg-ФЦ от концентрации Ag-ЭП в ДМФ при 298 К.

что затрудняет проведение измерений ввиду малости оптической плотности  $T-T$  поглощения слабых растворов Mg-ФЦ в толуоле, в ДМФ Mg-ФЦ растворяется значительно лучше. Для систем с Mg-ФЦ тушение триплетного состояния, как и для ранее описанных, было линейным, константы скорости тушения составляли в толуоле —  $K_T = 9 \cdot 10^8$  (моль/л)<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при  $C_D = 0.7 \cdot 10^{-6}$  моль/л и в ДМФ  $K_T = 2.6 \cdot 10^8$  (моль/л)<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при  $C_D = 1.2 \cdot 10^{-6}$  моль/л, ( $K_T$  определена из зависимости  $\tau^{-1}$  от  $C_A$ , приведенной на рис. 3) и  $K_T = 2.8 \cdot 10^8$  (моль/л)<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при  $C_D = 2.9 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Экспериментальные значения  $K_T$  существенно меньше, чем значения  $K_d$ , тушение триплетного состояния Mg-ФЦ, по-видимому, обусловлено процессом по схеме (I).

Значения  $K_T$  для системы с Mg-ФЦ в толуоле значительно меньше, чем для систем с Rd-порфиринами. Это согласуется с данными кинетического анализа схемы (I), так как ввиду отсутствия для систем с Mg-ФЦ  $T-T$  переноса энергии величиной  $K_3$  можно пренебречь, поэтому  $K_n$ ,  $K_n/(K_n + K_2)$  и  $K_T$  для систем с Mg-ФЦ должны быть меньше, чем для систем с Rd-порфиринами. Кроме того, отношение величин  $K_T$  в толуоле и ДМФ для систем с Mg-ФЦ не соответствует отношению вязкостей этих растворителей и  $K_d$ , что также свидетельствует в пользу осуществления схемы (I), так как для межмолекулярного переноса энергии без образования комплексов ( $T_dS_A$ ) отношение  $K_T$  должно быть равно отношению  $K_d$ . Независимость в пределах ошибки измерений ( $\pm 10\%$ )  $K_T$  для разных  $C_D$  в ДМФ свидетельствует о том, что тушение не связано с обратимым переносом электронной энергии и образованием комплексов из молекул Mg-ФЦ и Ag-ЭП в основном состоянии. Аналогично описанному выше для систем с Mg-ФЦ также были оценены значения ряда констант скоростей. В случае толуола были использованы значения  $K_1 = K_d = 1.2 \cdot 10^{10}$  (моль/л)<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при 298 К, из эксперимента была получена  $K_0 = 1.7 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>,  $C_A^{\max}$  составляла  $8.9 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Результаты оценки:  $K_n > 3.3 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup>,  $K_2 > 4.0 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup> ( $K_2 \approx 12.3 K_n$ , т. е.  $K_2 \gg K_n$ );  $K_2, K_n \gg K_0$ . В случае ДМФ  $K_1 = K_d = 8.2 \times 10^9$  (моль/л)<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, из эксперимента  $K_0 = 2.0 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup> и  $C_A^{\max} = 1.2 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Результаты оценки:  $K_n > 3.0 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup>,  $K_2 > 9.0 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>, т. е.  $K_2 \gg K_n$  (имеет

место случай (2) кинетического анализа),  $K_2, K_n \gg K_0$ . Отметим, что для систем с Mg-ФЦ отношение  $K_3/K_n$  существенно больше, чем для систем с Pd-порфиринами. Значительное относительное уменьшение величины  $K_n$  по сравнению с  $K_2$  для систем с Mg-ФЦ, по-видимому, связано с отсутствием вклада процесса  $T-T$  переноса энергии, характеризуемого  $K_3$ . Отсюда следует, что  $K_3$  для систем с Pd-порфиринами существенно больше, чем  $K_4+K_5$  (в  $4\div 10$  раз). В то же время величины  $K_2$  и  $K_n$  для систем с Mg-ФЦ, так же как и для систем с Pd-порфиринами, достаточно велики, что позволяет сделать вывод об относительной неустойчивости комплексов ( $T_D S_A$ ), аналогичный приведенному ранее для комплексов с Pd-порфиринами.

Таким образом, полученные экспериментальные данные и результаты кинетического анализа свидетельствуют в пользу того, что тушение триплетного состояния рассмотренных соединений Ag-порфиринами происходит путем образования комплексов из молекулы донора энергии в триплетном состоянии и молекулы акцептора в основном состоянии. Большие значения констант скоростей распада комплексов ( $> 10^6\div 10^7$  с $^{-1}$ ) говорят об относительной неустойчивости таких комплексов и о высокой эффективности преобразования энергии возбуждения в комплексе.

#### Литература

- [1] Цвирко М. П., Соловьев К. Н., Сапунов В. В. — Опт. и спектр., 1974, т. 36, в. 2, с. 335.
- [2] Цвирко М. П., Соловьев К. Н., Сапунов В. В. — Опт. и спектр., 1976, т. 40, в. 5, с. 843—847.
- [3] Сапунов В. В., Цвирко М. П., Соловьев К. Н. — Биофизика, 1977, т. 22, № 5, с. 766.
- [4] Сапунов В. В., Соловьев К. Н. — Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат., 1980, № 6, с. 60.
- [5] Vincett P. S., Voigt E. M., Rieschhoff K. — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, N 8, p. 4131—4140.
- [6] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. 311 с.
- [7] Wilkinson F., Farmilo A. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1976, v. 72, N 3, p. 604—618.
- [8] Sandros K. — Acta. Chem. Scand., 1964, v. 18, N 10, p. 2355.
- [9] Такемура Т., Аикава М., Ваба Н. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, N 10, p. 2476.
- [10] Сапунов В. В. — В кн.: Всесоюз. совещ. по молекулярной люминесценции: Тез. докл. Харьков. 1982, с. 221.
- [11] Чибисов А. К., Карякин А. В., Зубрилина М. Е. — Биофизика, 1969, т. 14, № 5, с. 925.
- [12] Сапунов В. В., Соловьев К. Н., Егорова Г. Д. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 8, с. 1044.
- [13] Сапунов В. В., Цвирко М. П. — Опт. и спектр., 1980, т. 49, в. 2, с. 283.
- [14] Сапунов В. В. — Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1985, № 2, с. 52.

Поступило в Редакцию 22 мая 1986 г.