

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЯДА ГИДРОФОБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ПОРФИРИНОВ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ

А. С. Старухин\*, Ю. Д. Король, Т. А. Павич, В. С. Шершень,  
А. Ю. Ильин, А. А. Романенко

УДК 535.37+539.19

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-2-211-219>

Институт физики НАН Беларусь,  
Минск, Беларусь; e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 7 февраля 2023)

Исследованы спектральные и фотофизические характеристики ряда гидрофобных металлокомплексов фталоцианинов и порфиринов при их введении в водные растворы с использованием полимерных мицелл при 293 К. Обнаружено, что флуоресцентные характеристики свободных оснований и металлокомплексов с легкими ионами Mg(II) и Zn(II) для указанных соединений слабо изменяются при переходе от растворов в органических растворителях к водно-мицеллярным средам. Напротив, инкапсулирование порфириновых соединений с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) в полимерные мицеллы приводит к существенному увеличению квантовых выходов и времен жизни фосфоресценции в водно-мицеллярных средах по сравнению с теми же характеристиками в органических растворителях. Показано, что данные эффекты обусловлены усилением спин-орбитального взаимодействия для соединений с ионами Pd(II) и Pt(II), а также существенным уменьшением тушения триплетных состояний металлопорфиринов молекулярным кислородом при инкапсулировании молекул в полимерные мицеллы. Люминесцентные параметры исследуемых соединений зависят от их структуры и природы полимерных мицелл.

**Ключевые слова:** металлокомплексы фталоцианинов и порфиринов, мицеллы Triton X-100 и Pluronic F-127, водно-мицеллярный раствор.

The spectral and photophysical parameters for the family of hydrophobic metallocomplexes of phthalocyanines and porphyrins, which were encapsulated in polymeric micelles, has been studied in water solutions at 293 K. The fluorescent characteristics of above mentioned compounds with light ions of Mg(II) and Zn(II), as it was found, have weak differences between the values of main photophysical parameters in water-micellar solutions relatively to the same values in organic solvents. In contrast, the encapsulation of the porphyrins with heavy Pd(II) and Pt(II) ions into polymeric micelles leads to a significant increase in the values of quantum yields and phosphorescence lifetimes in water-micellar solutions relatively to the same characteristics in organic solvents. It was shown that these differences were due to the spin-orbital coupling effect for compounds with Pd(II) and Pt(II) ions, as well as, significant decreasing of the efficiencies quenching of triplet states by molecular oxygen upon encapsulating of compounds in polymeric micelles. The luminescent parameters for the studied compounds depend on the nature of the polymeric micelles and the structure of the studied compounds.

**Keywords:** metallocomplexes of phthalocyanines and porphyrins, Triton X-100 and Pluronic F-127 micelles, water-micellar solution.

**Введение.** Фталоцианины и порфирины — одни из наиболее часто используемых органических соединений в различных областях науки, техники и медицины. Они широко применяются для созда-

## SPECTRAL AND PHOTOPHYSICAL PARAMETERS OF SET HYDROPHOBIC PHTALOCYANINES AND PORPHYRINS IN WATER-MICELLAR SOLUTIONS

A. S. Starukhin\*, Yu. D. Korol', T. A. Pavich, V. S. Shershen', A. Yu. Il'in, A. A. Ramanenko  
(B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail:  
a.starukhin@ifanbel.bas-net.by)

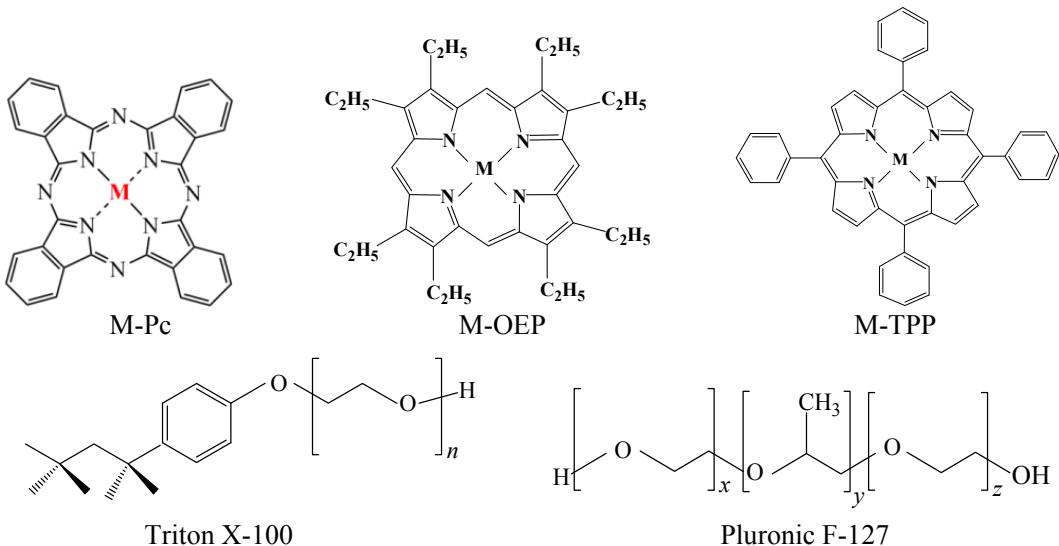
ния эффективных фотопреобразователей и элементов электронных устройств, а также как фотосенсибилизаторы в фотодинамической и антимикробной терапии (см., например, [1—10] и ссылки там). В частности, ряд применений соединений с ионами Mg(II) и Zn(II) основан на высоких квантовых выходах флуоресценции, а соединения с ионами Pd(II) и Pt(II) обладают высокими квантовыми выходами фосфоресценции и демонстрируют высокие значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода. Порфирины и фталоцианины обладают хорошей фотостабильностью в различных растворителях, а также высокими молярными коэффициентами поглощения в спектральной области 350—700 нм [11—13].

Незамещенные фталоцианины и порфирины, как правило, являются гидрофобными соединениями и не растворяются в воде. Растворимость в воде и физиологических растворах — важная характеристика при использовании макрогетероциклических соединений в биологии, медицине и биофизике. Известны различные методы синтезирования водорастворимых порфиринов и фталоцианинов, но такие соединения имеют существенные изменения в структуре по отношению к наиболее известным родоначальникам класса этих соединений [14—22]. Для беспрепятственного использования гидрофобных соединений (фталоцианинов и порфиринов) в водных растворах в фотодинамической терапии разрабатываются различные методики, которые прежде всего связаны с модификацией гидрофобных соединений, например, путем присоединения боковых радикалов [10], в том числе катионных или анионных групп [15—20].

Известно, что незамещенные фталоцианиновые макроциклы не растворяются не только в воде, но и достаточно плохо растворяются в органических растворителях. Существует ряд методик растворения гидрофобных соединений в водных средах. Например, фталоцианиновые макроциклы могут быть предварительно растворены в органических растворителях (диметилсульфоксиде (ДМСО), этаноле и др.), которые в различных пропорциях способны смешиваться с водой. Затем растворы этих соединений в органических растворителях могут быть смешаны с водой. При таком методе приготовления водных растворов фотофизические параметры металлокомплексов фталоцианинов существенно изменяются [23]. Оптимальным решением для растворения гидрофобных молекул в водных средах представляется создание методик, которые бы позволяли трансформировать гидрофобные соединения в гидрофильные для их использования в различных областях науки и практики.

В настоящей работе предложены методики введения гидрофобных свободных оснований и металлокомплексов порфиринов и металлофталоцианинов в водно-мицеллярные среды, а также выполнены исследования спектральных и фотофизических характеристик синтезированных порфиринов и фталоцианинов в ряде органических растворителей, а также в водно-мицеллярных средах. Проанализирована совокупность спектроскопических и фотофизических характеристик синглетных и триплетных состояний для исследуемых макрогетероциклов.

**Материалы и методы.** В качестве объектов исследования выбраны свободные основания и металлокомплексы фталоцианинов (Pc) и порфиринов: 29Н,31Н-тетрабензо[b,g,l,q]-5,10,15,20-тетраазопорфицин-фталоцианин (M-Pc), 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфицин (M-OEP) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфицин (M-TPP), где M = H<sub>2</sub>, Mg, Zn, Pd и Pt:



Соединения синтезированы по модифицированным методикам [24—27]. Все синтезированные соединения тщательно очищены хроматографическими методами. Структура указанных соединений установлена современными методами масс- и ЯМР-спектроскопии и подтверждена результатами различных спектральных измерений. В качестве мицеллообразующих веществ использовались поверхностно-активные вещества: Triton X-100 (Sigma-Aldrich) и Pluronic F-127 (Sigma-Aldrich). Triton X-100 (TrX-100) — неионное поверхностно-активное вещество, химическая формула  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ . Оно состоит из гидрофобного (4-третоктилфенол) и гидрофильного (остатки оксида этилена) фрагментов, представляет собой вязкое (менее вязкое, чем неразбавленный глицерин), прозрачное при комнатной температуре вещество. Pluronic F-127 (PIF-127) — поверхностно-активное вещество, состоящее из трех блоков, два крайних блока носят название поли(этиленоксид) и являются гидрофильными фрагментами, гидрофобный фрагмент находится в середине цепи и называется поли(пропиленоксид).

Приготовление растворов фталоцианинов и порфиринов в водно-мицеллярной среде с использованием мицеллы TrX-100 состояло в растворении в жидком TrX-100 поликристаллов исследуемого вещества. Далее приготовленный раствор смешивался с дистиллированной водой (среда  $H_2O:TrX-100$ ). Раствор с использованием мицеллы PIF-127 приготавливается по методике, которая подробно описана в [28]. Предварительно поликристаллы вещества растворялись в органическом растворителе, а затем растворитель упаривался. Полученный твердый образец растворялся в дистиллированной воде (среда  $H_2O:PIF-127$ ).

Для полученных растворов фталоцианинов и порфиринов в водно-мицеллярных средах  $H_2O:TrX-100$  и  $H_2O:PIF-127$ , а также в толуоле и тетрагидрофуране (ТГФ) измерены спектры поглощения, спектры флуоресценции и фосфоресценции. Определены квантовые выходы люминесценции, а также измерены времена жизни флуоресценции и фосфоресценции. Исследования проводились при комнатной температуре. Спектры поглощения измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием 1-см кварцевых кювет.

Регистрация спектров флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения флуоресценции выполнена на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Scientific, США). Для фотовозбуждения образцов использовалось непрерывное излучение ксеноновой лампы Ushio UXL-450SO мощностью 450 Вт, проходящее через двойной монохроматор 180DF. Все спектры измерены для разбавленных растворов исследуемых соединений во избежание концентрационных эффектов. Оптическая плотность на длине волны возбуждения составляла <0.1 для образцов в толуоле и ТГФ (Fluka, spectroscopic grade). Регистрация спектральных данных проводилась при комнатной температуре в стандартной 90°-ной геометрии возбуждение—регистрация и использовании кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см и капилляров для ЯМР-спектроскопии. Спектры скорректированы на изменения интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица).

Для измерения времени жизни флуоресценции использована методика время-коррелированного счета одиночных фотонов с помощью TCSPC-контроллера DeltaHub (Horiba Scientific). Источниками возбуждения фотolumинесценции служили импульсный лазерный диод LDH-D-C-375 (PicoQuant, Германия) с  $\lambda = 376$  нм и минимальной длительностью импульса 59 пс, а также импульсный светодиод PLS-400 (PicoQuant) с  $\lambda = 406$  нм и минимальной длительностью импульса 780 пс. Измерения кинетики затухания фосфоресценции выполнены с использованием двухканального цифрового осциллографа BORDO-B421 с полосой пропускания 150 МГц. Методика спектральных и кинетических измерений подробно описана в [29].

**Результаты и их обсуждение.** Металлофталоцианины в водно-мицеллярных средах. Незамещенные фталоцианины являются гидрофобными соединениями и достаточно плохо растворяются в большинстве органических растворителей. Так, низкой растворимостью отличаются свободное основание фталоцианина ( $H_2\text{-Pc}$ ), металлокомплексы фталоцианина с ионами Pd и Pt практически не растворяются в большинстве органических растворителей. Металлофталоцианины с легкими металлами Mg (Mg-Pc) и Zn (Zn-Pc) демонстрируют хорошую растворимость в таких растворителях, как ТГФ и толуол. В связи с указанными свойствами металлофталоцианинов только комплексы с легкими металлами использованы нами для введения в водно-мицеллярные среды.

На рис. 1 приведены спектры поглощения и флуоресценции Mg-Pc и Zn-Pc в ТГФ и  $H_2O:TrX-100$ . При сопоставлении рис. 1, *a* и *b* видно, что переход от ТГФ к раствору в воде с мицеллами не приводит к сильным изменениям для Mg-Pc и Zn-Pc как в положениях спектральных полос, так и в их от-

носительных интенсивностях. Высокое качество спектра в среде  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX-100}$  свидетельствует об отсутствии образования агрегатов и комплексов при переходе к водным растворам. Спектры флуоресценции Mg-Pc и Zn-Pc в ТГФ и водно-мицеллярных средах практически совпадают. Однако в спектрах наблюдается батохромный сдвиг и в случае Mg-Pc в ТГФ, длинноволновый переход в спектре флуоресценции локализован при 673 нм, тогда как для среды  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX-100}$  аналогичная полоса сдвигается до 682 нм. Аналогично влияние среды  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX-100}$  проявляется в спектрах поглощения и флуоресценции Zn-Pc.

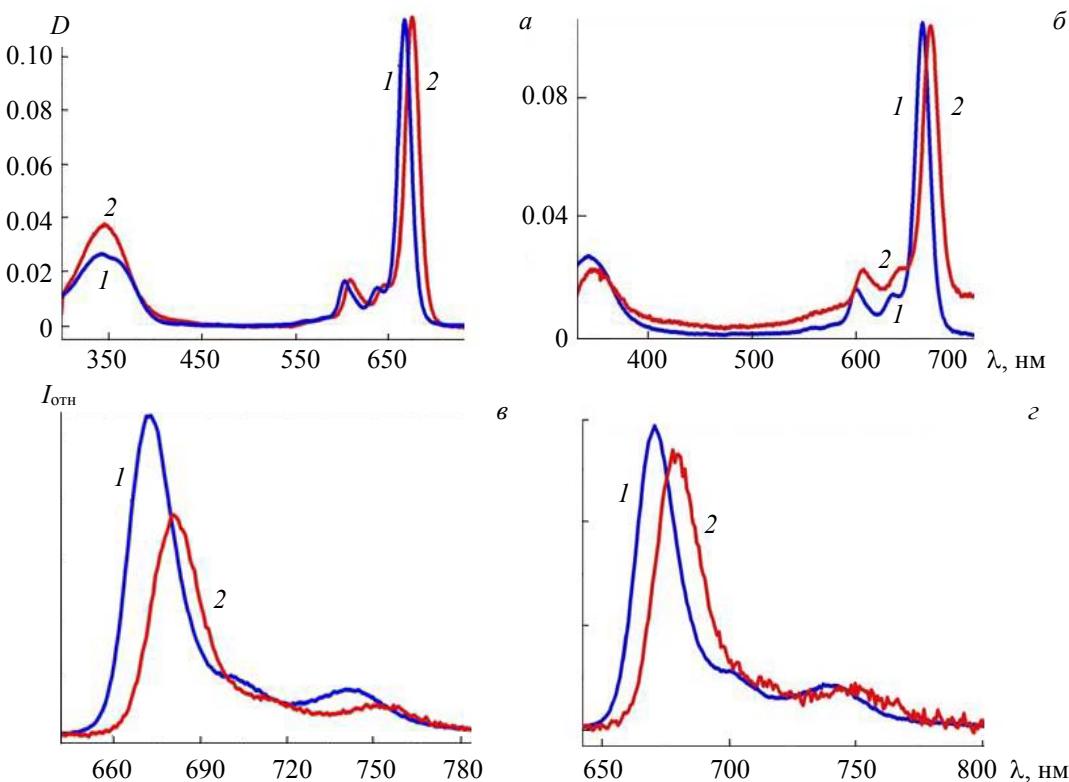


Рис. 1. Спектры поглощения Mg-Pc (a) и Zn-Pc (б) и спектры флуоресценции Mg-Pc (в) и Zn-Pc (г) в ТГФ (1) и в смеси  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX-100}$  (2) при 293 К

Для оценки влияния перехода от органических растворителей к водно-мицеллярным средам выполнены измерения квантовых выходов флуоресценции и времен жизни флуоресценции Mg-Pc и Zn-Pc в ТГФ и среде  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX-100}$ . Измерения квантовых выходов выполнены относительным методом при использовании в качестве стандарта раствора  $\text{H}_2\text{-TPP}$  в толуоле с квантовым выходом 7 % [30]. В табл. 1 представлены квантовые выходы для Mg-Pc и Zn-Pc в водно-мицеллярных средах и органических растворителях. Видно, что квантовые выходы для металлофталоцианинов в ТГФ, как правило, более высокие, чем в среде  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX-100}$ . Так, в случае Mg-Pc квантовый выход снижается практически в 1.5 раза в водно-мицеллярной среде, для Zn-Pc — всего на 5 %.

**Таблица 1. Квантовые выходы и времена жизни флуоресценции Mg-Pc и Zn-Pc в ТГФ и в водно-мицеллярной смеси  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX-100}$  при 293 К**

| Соединение | Растворитель                        | $D_{0-0}$ | $\Phi_{\phi\text{л}} \times 10^2$ | $\tau_{\phi\text{л}}, \text{нс}$ |
|------------|-------------------------------------|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Mg-Pc      | ТГФ                                 | 0.10      | $76.0 \pm 7.0$                    | 6.4                              |
|            |                                     | 0.05      | $76.7 \pm 2.0$                    |                                  |
| Mg-Pc      | $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX-100}$ | 0.10      | $49.6 \pm 3.6$                    | 6.6                              |
|            |                                     | 0.05      | $50.9 \pm 2.2$                    |                                  |
| Zn-Pc      | ТГФ                                 | 0.10      | $39.2 \pm 1.4$                    | 3.6                              |
|            |                                     | 0.05      | $39.2 \pm 1.4$                    |                                  |
| Zn-Pc      | $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX-100}$ | 0.05      | $37.7 \pm 1.4$                    | 3.6                              |

Приготовить растворы для Mg-Pc и Zn-Pc с мицеллами PlF-127 пока не удалось, что обусловлено достаточно низкой растворимостью соединений и реализацией агрегации соединений в водно-мицеллярных системах  $H_2O:PlF-127$ .

*Порфирины в водно-мицеллярных средах.* Свободные основания простейших порфиринов и их металлокомплексы, так же как и фталоцианины, являются гидрофобными молекулами и не растворяются в воде. Для растворения ряда простейших свободных оснований порфиринов и их металлокомплексов в водных растворах использована процедура их инкапсулирования в полимерные мицеллы. Ранее мицеллы PlF-127 использовались для растворения в воде ряда гидрофобных лекарственных препаратов [31]. Позднее  $H_2$ -TPP и металлокомплексы Zn-TPP и GaCl-TPP инкапсулированы в мицеллу PlF-127 и затем растворены в воде [32, 33]. Затем молекулы  $H_2$ -TPP и их металлокомплексы с ионами Mg(II) и Zn(II) инкапсулированы в мицеллы TrX-100 и PlF-127 и в водно-мицеллярных средах  $H_2O:TrX-100$  и  $H_2O:PlF-127$  [28]. Для указанных соединений в органических растворителях и водно-мицеллярных средах зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции, а также измерены квантовые выходы и времена жизни флуоресценции.

В настоящей работе выполнены исследования спектральных и фотофизических параметров для  $H_2$ -OEP,  $H_2$ -TPP и их комплексов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II). На рис. 2 и 3 представлены спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции указанных соединений в органических растворителях (ТГФ и толуоле) и в водно-мицеллярных средах ( $H_2O:TrX-100$  и  $H_2O:PlF-127$ ) при 293 К.

**Т а б л и ц а 2. Квантовые выходы и времена жизни люминесценции для  $H_2$ -TPP и металлокомплексов TPP в различных растворителях и водно-мицеллярных смесях при 293 К**

| Вещество                   | Растворитель   | $\Phi_{\text{фл}}, 10^2$ | $\tau_{\text{люм}}, \text{нс}$ |
|----------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------------|
| $H_2$ -TPP                 | ТГФ            | $8.6 \pm 0.6$            | $9.75 \pm 0.07$                |
|                            | Толуол         | $7.9 \pm 0.3$            | $12.37 \pm 0.07$               |
|                            | $H_2O:TrX-100$ | $10.4 \pm 0.6$           | $12.37 \pm 0.07$               |
|                            | $H_2O:PlF-127$ | $8.1 \pm 0.1$            | $10.34 \pm 0.08$               |
| Mg-TPP                     | ТГФ            | $13.1 \pm 1.0$           | $5.93 \pm 0.05$                |
|                            | $H_2O:TrX-100$ | $14.2 \pm 1.1$           | $8.26 \pm 0.06$                |
|                            | $H_2O:PlF-127$ | $8.1 \pm 0.3$            | —                              |
| Zn-TPP                     | Толуол         | 3.0                      | $1.86 \pm 0.03$                |
|                            | $H_2O:TrX-100$ | $3.5 \pm 0.3$            | $1.95 \pm 0.02$                |
|                            | $H_2O:PlF-127$ | $3.3 \pm 0.3$            | $1.52 \pm 0.03$                |
| Pd-TPP<br>(флуоресценция)  | Толуол         | $0.03 \pm 0.001$         | <1.1                           |
|                            | $H_2O:TrX-100$ | —                        | <1.1                           |
|                            | $H_2O:PlF-127$ | —                        | <1.1                           |
| Pd-TPP<br>(фосфоресценция) | Толуол         | $0.08 \pm 0.002$         | $278 \pm 2$                    |
|                            | $H_2O:TrX-100$ | $0.41 \pm 0.003$         | $546 \pm 14$                   |
|                            | $H_2O:PlF-127$ | $0.52 \pm 0.003$         | $889 \pm 23$                   |
| Pt-TPP<br>(фосфоресценция) | Толуол         | $0.12 \pm 0.005$         | $414 \pm 1$                    |
|                            | $H_2O:TrX-100$ | $0.70 \pm 0.007$         | $2190 \pm 20$                  |
|                            | $H_2O:PlF-127$ | $0.65 \pm 0.006$         | $1128 \pm 8$                   |

В спектрах свободных оснований и соединений с легкими металлами Mg(II) и Zn(II) проявляется только флуоресценция с короткими временами жизни, а для соединений с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) в спектрах в основном проявляется фосфоресценция. Для соединений с ионами Pd(II) регистрируется флуоресценция с низким квантовым выходом.

Рассмотрим влияние водно-мицеллярных сред на спектральные и фотофизические параметры свободных оснований и соединений с легкими металлами Mg(II) и Zn(II). На рис. 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции Zn-OEP и спектр флуоресценции  $H_2$ -OEP в ТГФ и в среде  $H_2O:TrX-100$ . Видно, что полосы в спектрах флуоресценции  $H_2$ -OEP в органических растворителях совпадают с положением полос в водно-мицеллярных средах, но интенсивность свечения в водной среде уменьшается. Ситуация для Zn-OEP отличается тем, что интенсивности полос флуоресценции практически не изменяются, но в водно-мицеллярной среде спектр флуоресценции смещается на ~2 нм в длинноволновую область. На основании данных о квантовых выходах и временах жизни флуорес-

ценции (табл. 2 и 3) можно сделать вывод, что в водно-мицеллярных средах не наблюдается существенных изменений квантовых выходов и времен жизни флуоресценции для свободных оснований порфиринов и их металлокомплексов с легкими металлами. Относительным исключением является ситуация для H<sub>2</sub>-OEP и Mg-OEP, но эти различия могут быть обусловлены особенностями поведения этих соединений в различных водно-мицеллярных средах.

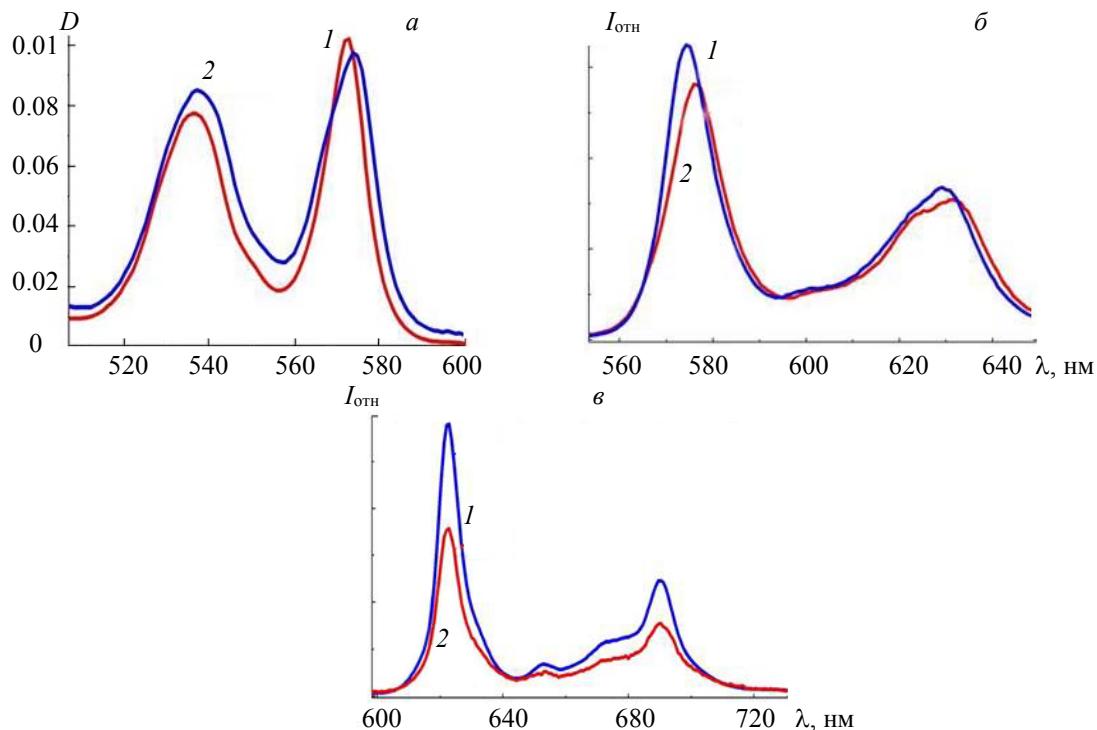


Рис. 2. Спектры поглощения (*а*) и флуоресценции (*б*) Zn-OEP при  $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм в ТГФ (1) и в среде H<sub>2</sub>O:TrX-100 (2); спектры флуоресценции H<sub>2</sub>-TPP (*в*) при  $\lambda_{\text{возб}} = 420$  нм в ТГФ (1) и в среде H<sub>2</sub>O:TrX-100 (2) при 293 К и концентрации кислорода, содержащегося в растворителях

В противоположность описанной ситуации, для соединений с ионами Pd(II) и Pt(II) влияние мицеллярных сред имеет существенное значение. При инкапсулировании порфиринов с тяжелыми ионами в полимерные мицеллы и последующем растворении в воде существенно изменяются люминесцентные и фотофизические параметры указанных соединений. Спектры поглощения Pd-OEP в ТГФ и в среде H<sub>2</sub>O:TrX-100 (рис. 3, *а*) практически совпадают. В спектрах люминесценции Pd-OEP в ТГФ (рис. 3, *б*) наблюдается суперпозиция относительно интенсивной полосы флуоресценции (максимум ~550 нм) и малоинтенсивной полосы фосфоресценции, локализованной около 650 нм. При инкапсулировании этого соединения в водно-мицеллярную структуру H<sub>2</sub>O:TrX-100 интенсивность фосфоресценции возрастает в ~5 раз, тогда как интенсивность флуоресценции не изменяется. Интенсивность фосфоресценции Pt-OEP (рис. 3, *в*) возрастает в ~7 раз при переходе от раствора в толуоле к растворам в водно-мицеллярной среде H<sub>2</sub>O:TrX-100. На рис. 3, *г* представлены спектры фосфоресценции Pt-TPP в различных средах. Видно, что интенсивность фосфоресценции существенно возрастает при переходе от растворов в толуоле к водно-мицеллярным средам. Для порфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) определены квантовые выходы фосфоресценции и флуоресценции, а также измерены времена жизни фосфоресценции (табл. 2 и 3). Приведенные данные указывают на существенное возрастание квантовых выходов фосфоресценции и времен жизни фосфоресценции в водно-мицеллярных средах по отношению к чистым органическим растворителям. Низкие значения квантовых выходов фосфоресценции и времен жизни триплетных состояний для металлопорфиринов в органических растворителях обусловлены хорошо известным эффективным тушением триплетных состояний молекул металлопорфиринов кислородом, который содержится в растворителях [34]. Продемонстрируем этот процесс на примере растворов Pd-TPP. Так, для обескислорожденных растворов Pd-TPP время жизни триплетного состояния 1.3 мс, квантовый выход фосфоресценции 0.35, а при атмосфер-

ной концентрации кислорода в растворителях время жизни триплетного состояния составляет лишь 278 нс, квантовый выход фосфоресценции  $0.8 \cdot 10^3$ . Как следует из табл. 2 и 3, инкапсулирование металлопорфиринов в мицеллы  $\text{H}_2\text{O}:\text{PIF}-127$  приводит к возрастанию времени жизни до 889 нс и квантового выхода фосфоресценции до  $5.2 \cdot 10^3$ .

**Т а б л и ц а 3.** Квантовые выходы и времена жизни люминесценции  $\text{H}_2\text{-OEP}$  и металлокомплексов ОЕР в различных растворителях и водно-мицеллярных смесях при 293 К

| Вещество                            | Растворитель                        | $\Phi_{\text{фл}}, 10^2$ | $\tau_{\text{фл}}, \text{нс}$ |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| $\text{H}_2\text{-OEP}$             | ТГФ                                 | $8.3 \pm 0.7$            | $13.1 \pm 0.07$               |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX}-100$ | $4.9 \pm 0.4$            | $18.9 \pm 0.09$               |
| $\text{Mg-OEP}$                     | ТГФ                                 | $11.7 \pm 1.2$           | $7.86 \pm 0.06$               |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX}-100$ | $17.3 \pm 2.4$           | $10.95 \pm 0.04$              |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{PIF}-127$ | $3.0 \pm 0.2$            | —                             |
| $\text{Zn-OEP}$                     | ТГФ                                 | $4.6 \pm 0.3$            | $1.7 \pm 0.03$                |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX}-100$ | $4.4 \pm 0.5$            | $1.9 \pm 0.03$                |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{PIF}-127$ | $3.3 \pm 0.3$            | —                             |
| $\text{Pd-OEP}$<br>(флуоресценция)  | Толуол                              | $0.05 \pm 0.01$          | $<1.15$                       |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX}-100$ | $0.04 \pm 0.02$          | $<1.15$                       |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{PIF}-127$ | $0.06 \pm 0.02$          | $<1.15$                       |
| $\text{Pd-OEP}$<br>(фосфоресценция) | Толуол                              | $0.02 \pm 0.01$          | $249 \pm 1$                   |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX}-100$ | $0.07 \pm 0.01$          | $559 \pm 23$                  |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{PIF}-127$ | $0.06 \pm 0.01$          | $889 \pm 23$                  |
| $\text{Pt-OEP}$<br>(фосфоресценция) | Толуол                              | $0.16 \pm 0.01$          | $324 \pm 4$                   |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX}-100$ | $0.45 \pm 0.003$         | $2073 \pm 23$                 |
|                                     | $\text{H}_2\text{O}:\text{PIF}-127$ | $0.24 \pm 0.002$         | $1833 \pm 32$                 |

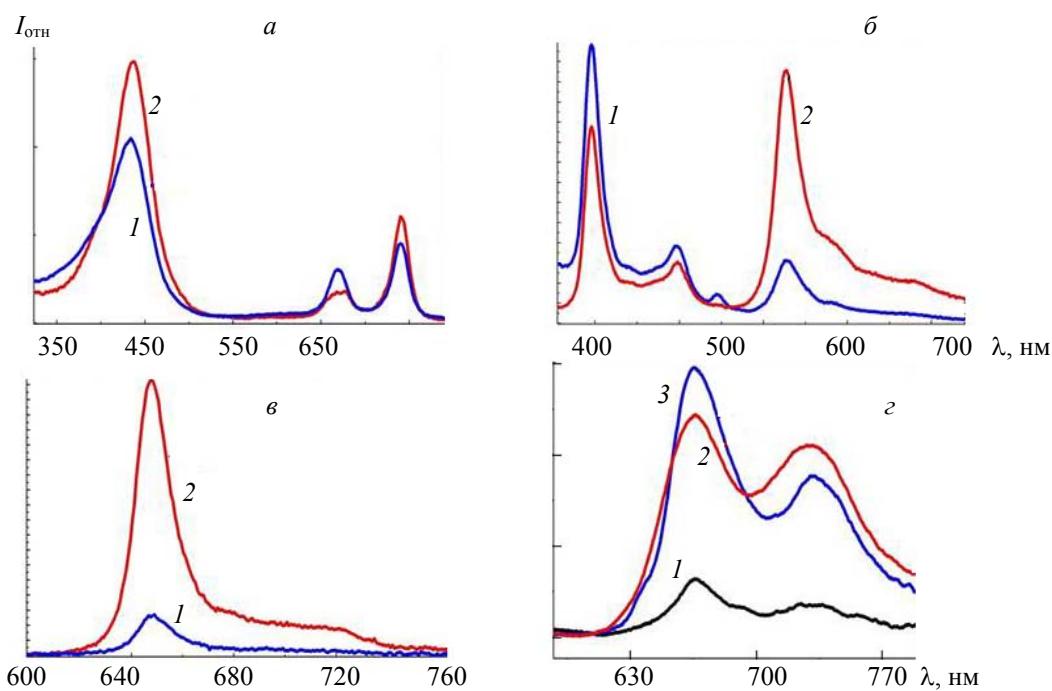


Рис. 3. Спектры поглощения (*а*) и спектры флуоресценции и фосфоресценции  $\text{Pd-OEP}$  (*б*) в ТГФ (1) и в смеси  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX}-100$  (2); спектры фосфоресценции  $\text{Pt-OEP}$  (*в*) в толуоле (1) и в среде  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX}-100$  (2) при  $\lambda_{\text{возб}} = 394$  нм; спектры фосфоресценции  $\text{Pt-TPP}$  (*г*) в толуоле (1), в смесях  $\text{H}_2\text{O}:\text{PIF}-127$  (2) и  $\text{H}_2\text{O}:\text{TrX}-100$  (3) при  $\lambda_{\text{возб}} = 400$  нм

На основании данных табл. 2 и 3 можно рассчитать константы скорости тушения молекулярным кислородом фосфоресценции, или скорость тушения триплетных состояний  $K_q$ :

$$K_q = \frac{1}{[C_0]} \left( \frac{1}{\tau_{\text{фосф}}} - \frac{1}{\tau_0} \right),$$

где  $C_0$  — концентрация кислорода в данном растворителе при 293 К;  $\tau_{\text{фосф}}$  — время жизни фосфоресценции в растворах при атмосферной концентрации кислорода;  $\tau_0$  — время жизни фосфоресценции в дегазированных растворах.

В соответствии с данными [35]  $C_0 = 1.8 \cdot 10^{-3}$  М в толуоле и  $C_0 = 0.27 \cdot 10^{-3}$  М в воде. Для Pd-TPP в толуоле  $\tau_{\text{фосф}} = 278$  нс, в среде  $\text{H}_2\text{O}: \text{PIF}-127$   $\tau_{\text{фосф}} = 889$  нс (табл. 2), при этом  $\tau_0 = 1.8$  мс [36]. Тогда  $K_q = 1.9 \cdot 10^9$  (М/л · с)<sup>-1</sup> для раствора  $\text{H}_2\text{O}: \text{PIF}-127$  и  $K_q = 0.6 \cdot 10^9$  (М/л · с)<sup>-1</sup> для раствора в толуоле. Полученные значения хорошо соответствуют данным для порфиринов в различных растворителях [37]. Приведенные данные соответствуют водным растворам и растворам в толуоле и могут использоваться для водно-мицеллярных сред с определенными допущениями.

**Заключение.** Показано, что люминесцентные параметры зависят от природы полимерных мицелл и структуры исследуемых соединений. Для гидрофобных свободных оснований и металлокомплексов фталоцианинов и порфиринов с легкими ионами Mg(II) и Zn(II) флуоресцентные характеристики практически сохраняют значения при переходе от растворов в органических растворителях к водно-мицеллярным растворам. Для порфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) инкапсулирование молекул в полимерные мицеллы приводит к существенному увеличению квантового выхода и времени жизни фосфоресценции в водно-мицеллярных средах по сравнению с теми же характеристиками в органических растворителях. Данные эффекты обусловлены усилением спин-орбитального взаимодействия для соединений с ионами Pd(II) и Pt(II), а также существенным уменьшением тушения триплетных состояний металлопорфиринов молекулярным кислородом при инкапсулировании молекул в полимерные мицеллы.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований “Конвергенция-2025” (задание 3.03.10).

- [1] J. Park, K. Hong, H. Lee, W. Jang. Acc. Chem. Res., **54**, N 9 (2021) 2249—2260
- [2] Y. Shi, F. Zhang, R. Linhardt. Dyes and Pigments, **188**, N 4 (2021) 109136
- [3] P. Gujarathi. Pharm. Innovat. J., **9**, N 4 (2020) 80—86
- [4] J. Park, J. Lee, W. Jang. Coord. Chem. Rev., **407** (2020) 213157
- [5] D. Monti, S. Nardis, M. Stefanelli, R. Paolesse, C. Natale, A. D’Amico. J. Sensors (**2009**) 856053
- [6] Y. F. Huan, Q. Fei, H. Y. Shan, B. J. Wang, H. Xua, G. D. Feng. Analyst, **140** (2015) 1655—1661
- [7] D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S. Makarov, A. Kazarin, O. Suvorova. Macroheterocycles, **5** (2012) 191—202
- [8] V. Lioret, S. Saou, A. Berrou, L. Lerneran, C. Arnould, R. Decréau. Photochem. Photobiol. Sci. (**2022**), doi: 10.1007/s43630-022-00313-0
- [9] X. Li, X. Peng, B. Zheng, J. Tang, Y. Zhao, B. Zheng, M. Ke, J. Huang. Chem. Sci., **9** (2018) 2098—2104
- [10] N. Sekkat, H. van den Bergh, T. Nyokong, N. Lange. Molecules, **17** N 1 (2012) 98—144
- [11] M. Whalley. J. Chem. Soc. (1961) 866—869
- [12] А. Т. Градюшко, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., **31**, № 4 (1971) 213—218
- [13] А. С. Старухин, А. В. Горский, М. З. Кияк. Изв. РАН. Сер. физ., **82**, № 12 (2018) 1722—1727
- [14] V. Verdree, S. Pakhomov, G. Su, M. Allen, A. Countryman, R. Hammer, S. Soper. J. Fluoresc., **17** (2007) 547—563
- [15] E. Güzel, A. Kocac, M. Koçak. Supramol. Chem., **29**, N 7 (2017) 536—546
- [16] S. Makhseed, M. Machacek, W. Alfadly, A. Tuyl, M. Vinodh, T. Simunek, V. Novakova, P. Kubat, E. Rudolf, P. Zimcik. Chem. Commun., **49** (2013) 11149—11151
- [17] J. Matsumoto, T. Shiragami, K. Hirakawa, M. Yasuda. Int. J. Photoenergy, **2015** (2015) 148964
- [18] S. Gungor, M. Tumer, F. Tumer, M. Kose, O. Gungor, S. Purtas. Appl. Organometal. Chem., **36**, N 3 (2022), doi: 10.1002/aoc.6534
- [19] E. Yabas, S. Sahin-Bolukbasi, Z. D. Sahin-Inan. J. Porphyrin. Phthaloc., **26**, N 1 (2022) 65—77
- [20] H. P. Karaoglu, Ö. Sağlam, S. Özdemir, S. Gonca, M. Koçak. Dalton Transact., **50**, N 28 (2021) 9700—9708

- [21] **M. L'Her, Ö. Göktuğ, M. Durmuş, V. Ahsen.** *Electrochim. Acta*, **213** (2016) 655—662
- [22] **Y. Li, Y. Liu, H. Wang, Z. Li, D. Zhang.** *ACS Appl. Bio Mater.*, **5**, N 2 (2022) 881—888
- [23] **A. Starukhin, V. Apyari, A. Gorski, A. Ramanenka, A. Furletov.** *EPJ Web Conf.*, **220** (2019) 03003
- [24] **R. P. Linstead, M. Whalley.** *J. Chem. Soc.*, **944** (1952) 4839—4846
- [25] **K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura.** *Materials*, **2**, N 3 (2009) 1127—1135
- [26] **J. Sessler, A. Mozaffari, A. Johnson.** *Org. Syntheses*, **70** (2003) 68—73
- [27] **A. Adler, F. Longo, J. Finarelli, Alan D. Adler, J. Goldmacher, L. Korsakoff.** *J. Org. Chem.*, **32**, N 2 (1967) 476
- [28] **А. С. Старухин, Ю. Д. Король, Т. А. Павич, А. А. Романенко, Л. И. Гайна.** *Изв. РАН, Сер. физ.*, **86**, № 6 (2022) 775—780
- [29] **А. С. Старухин, А. А. Романенко, В. Ю. Плавский.** *Опт. и спектр.*, **130**, № 5 (2022) 709—716
- [30] **M. Taniguchia, J. Lindsey, D. Bocian, D. Holten.** *J. Photochem. and Photobiol. C*, **46**, N 3 (2021) 100401
- [31] **R. Basak, R. Bandyopadhyay.** *Langmuir*, **8**, N 29 (2013) 4350—4356
- [32] **M. Managa, T. Nyokong.** *Macroheterocycles*, **10**, N 4-5 (2017) 467—473
- [33] **M. Managa, J. Britton, E. Prinsloo, T. Nyokonget.** *Polyhedron*, **152**, N 15 (2018) 102—107
- [34] **C. Grewer, H. Brauer.** *J. Phys. Chem.*, **98**, N 16 (1994) 4230—4235
- [35] **M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. Gandolfi.** *Handbook of Photochemistry. Materials Science*, 3<sup>rd</sup> ed., Boca Raton, SRC, Taylor & Francis Group (2006) 542—548
- [36] **A. Gorski, V. Knyukshto, E. Zenkevichc, A. Starukhin, M. Kijak, J.olarski, A. Semeikin, T. Lyubimova.** *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **354** (2018) 101—111
- [37] **R. Redmond, J. Gamlin.** *Photochem. and Photobiol.*, **70**, N 4 (1999) 391—475