

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ВНУТРЕННЕГО ТЯЖЕЛОГО АТОМА НА ДЕЗАКТИВАЦИЮ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ПОРФИРИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

А. С. Старухин ^{1*}, А. Ю. Панарин ²

УДК 535.37+541.14.141

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь;

e-mail: a.starukhin@isanbel.bas-net.by

² ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника” НАН Беларуси, Минск, Беларусь

(Поступила 7 июля 2023)

Выполнены систематические исследования влияния эффекта внутреннего тяжелого атома на процессы дезактивации триплетных состояний в присутствии молекулярного кислорода для свободных оснований и металлокомплексов порфиринов с ионами $Mg(II)$, $Zn(II)$, $Pd(II)$ и $Pt(II)$ в нескольких растворителях. В экспериментах использованы методики лазерного фотолиза и прямого измерения времена жизни фосфоресценции для комплексов с тяжелыми ионами $Pd(II)$ и $Pt(II)$ при 293 К и атмосферной концентрации кислорода в растворе. Полученные результаты сопоставлены с ранее опубликованными по лазерному фотолизу металлокомплексов порфиринов и установлено их частичное несоответствие. Полученные данные обсуждаются совместно с результатами исследований аналогичных соединений в дегазированных растворах. Установлено, что на времена жизни триплетных состояний порфиринов существенное влияние оказывает эффект внутреннего тяжелого атома при атмосферной концентрации кислорода и в обескислорожденных растворах. Продемонстрировано, что на параметры триплетных состояний могут оказывать влияние полярность используемых растворителей, а также особенности структуры исследуемых соединений.

Ключевые слова: свободные основания и порфирины с ионами различных металлов, времена жизни триплетных состояний, лазерный фотолиз, времена жизни фосфоресценции в различных растворителях.

The influence of internal heavy atom effect on the deactivation of triplet states in the presence of molecular oxygen for free bases and metal complexes of porphyrins with $Mg(II)$, $Zn(II)$, $Pd(II)$, and $Pt(II)$ ions in several solvents has been systematically studied. The experiments used laser photolysis techniques and direct measurement of the phosphorescence lifetime for metal complexes with heavy $Pd(II)$ and $Pt(II)$ ions at 293 K and atmospheric oxygen concentration in solution. The results obtained are compared with previously published data on laser photolysis of porphyrin metal complexes, and their partial discrepancy is established. The data obtained are discussed together with the results of the study of analogous compounds in degassed solutions. It has been established that the lifetime of the triplet states of metalloporphyrins at atmospheric oxygen concentration and in deoxygenated solutions is significantly affected by the effect of the internal heavy atom. It has been demonstrated that for triplet states, the polarity of the solvents used, as well as structural features of the compounds under study, have a significant effect.

Keywords: free bases and metalloporphyrins with different types of metallic ions, lifetimes of triplet states, laser photolysis, phosphorescence times decay in various solvents.

INFLUENCE OF INTERNAL HEAVY ATOM EFFECT ON THE DEACTIVATION OF TRIPLET STATES IN THE PRESENCE OF MOLECULAR OXYGEN

A. S. Starukhin ^{1*}, A. Yu. Panarin ² (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: a.starukhin@isanbel.bas-net.by; ² SSPA “Optics, Optoelectronics, and Laser Technology”, Minsk, Belarus)

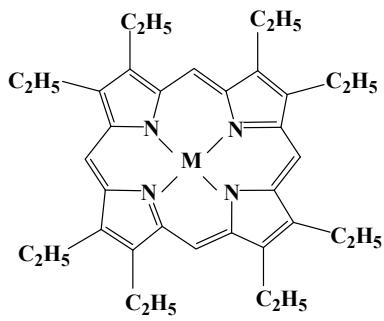
Введение. Порфириновые макроциклы занимают важное место в процессах фотосинтеза и обеспечении процессов жизнедеятельности животных и человека. Такие соединения — одни из наиболее часто используемых органических соединений в различных областях науки, техники и медицины, в том числе для создания эффективных фотопреобразователей и элементов электронных устройств (см. [1—3] и ссылки там). Кроме того, порфириновые макроциклы являются высокоеффективными фотосенсибилизаторами, что обуславливает их широкое применение в фотодинамической и антимикробной терапии [4—6].

При фотовозбуждении порфириновых хромофоров происходит переход молекул в синглетные состояния и после быстрой релаксации молекулы с высокой вероятностью переходят в основное триплетное состояние, что обусловлено эффективным процессом спин-орбитального взаимодействия (СОВ) [7, 8]. Известно [9, 10], что молекулярный кислород в растворителе является эффективным тушителем возбужденных синглетных и особенно триплетных состояний молекул в растворах.

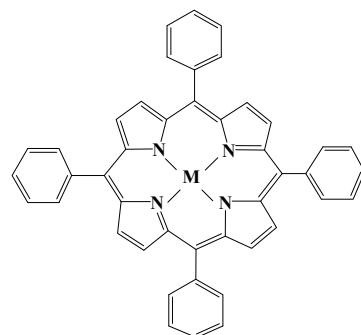
Ранее [11—13] было исследовано влияние внутреннего тяжелого атома на фотофизические параметры триплетных и синглетных состояний для свободных оснований октаэтилпорфирина и тетрафенилпорфирина и относительно небольшого набора металлопорфиринов в бескислороженных растворах при комнатной температуре, а также при низкой температуре. В работах [14—16] измерены времена жизни триплетных состояний большого набора порфиринов и их металлокомплексов с использованием лазерного фотолиза, который основан на одновременном применении импульсного фотовозбуждения исследуемых соединений при облучении образца широкополосным зондирующими излучением. Следует отметить, что результаты [11—13] не коррелируют с данными [14—16] по влиянию массы ионов центральных металлов в центре порфириновых макроциклов на длительность жизни триплетных состояний для одних и тех же соединений.

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию влияние эффекта тяжелого атома на процессы дезактивации триплетных состояний в присутствии молекулярного кислорода для свободных оснований и металлокомплексов порфиринов с ионами $Mg(II)$, $Zn(II)$, $Pd(II)$ и $Pt(II)$ в нескольких растворителях. Представляло интерес проследить влияние эффекта внутреннего тяжелого атома (изменение СОВ) на времена жизни триплетных состояний металлопорфиринов при атмосферной концентрации кислорода в растворе. Наряду с измерениями времен жизни триплетных состояний методами лазерного фотолиза (ЛФ) выполнены прямые измерения времен жизни относительно слабой фосфоресценции металлопорфиринов с ионами $Pd(II)$ и $Pt(II)$ при 293 К и атмосферной концентрации кислорода в растворе. Экспериментальные результаты, полученные двумя методами, позволили проверить достоверность результатов измерений. Выполнен анализ всей совокупности спектротипических и фотофизических характеристик синглетных и триплетных состояний для исследуемых макрогетероциклов с учетом особенностей их строения.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования выбраны 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (M -OEP) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (M -TPP), где $M = H_2$, Mg , Zn , Pd и Pt :



M-OEP



M-TPP

Зарегистрированы временные и спектральные параметры для свободных оснований и металлокомплексов порфиринов в нескольких органических растворителях. Образцы синтезированы по модифицированным методикам [17, 18]. Синтезированные соединения тщательно очищены хроматографическими методами. Структуры указанных соединений подтверждены методами масс- и ЯМР-спектроскопии и результатами различных спектральных измерений.

Все исследования проведены при комнатной температуре. Для растворов синтезированных соединений в растворах дихлорметана (ДХМ) и толуола (Тол) зарегистрированы спектры поглощения, спектры флуоресценции и фосфоресценции. Спектры поглощения измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием 1-см кварцевых кювет. Спектры флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения флуоресценции зарегистрированы на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Scientific, США). Для фотовозбуждения образцов использовано 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 $D < 0.1$ для образцов в ДХМ и Тол (Fluka, spectroscopic grade). Регистрация спектральных данных проведена при комнатной температуре в стандартной 90°-й геометрии возбуждение-регистрация в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Спектры скорректированы на изменения интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица).

Для понимания динамики дезактивации нижних триплетных состояний порфиринов в присутствии атмосферного кислорода необходимо корректно измерять времена жизни триплетных состояний в растворах при наличии молекулярного кислорода. Прямые измерения длительности фосфоресценции при комнатной температуре возможны только для металлопорфиринов с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II). Для этих соединений при комнатной температуре даже в растворах в присутствии молекулярного кислорода уверенно регистрируется фосфоресценция, тогда как флуоресценция имеет низкий квантовый выход или отсутствует вообще. Для свободных оснований и металлокомплексов с легкими ионами Mg(II) и Zn(II) наблюдается флуоресценция с достаточно высокими квантовыми выходами, а фосфоресценция при комнатной температуре практически отсутствует [19]. Для указанных соединений выполнить измерения времени жизни триплетного состояния можно только с помощью методик ЛФ, основанных на одновременном использовании импульсного фотовозбуждения исследуемых соединений и облучении образца широкополосным зондирующими излучением [20]. Такой подход позволяет наблюдать процессы, происходящие в исследуемом веществе после импульсного фотовозбуждения. Установка ЛФ, в частности, использована для изучения процессов тушения молекулярным кислородом триплетных состояний порфиринов и металлопорфинов [14—16]. Для измерения времен жизни основного триплетного состояния нами использована более современная модификация установки для кинетической абсорбционной спектроскопии [21]. Воздействующий лазерный импульс длительностью 15 нс генерируется твердотельным YAG:Nd³⁺-лазером LS-2134 (“ЛОТИС ТИИ”, Беларусь). Для фотовозбуждения образцов использовано излучение второй гармоники лазера с $\lambda_{\text{возд}} = 532$ нм. Частота повторения импульсов 15 Гц. В качестве источника зондирующего света использована ксеноновая лампа OSRAM XBO 150W/1 OFR, функционирующая в непрерывном режиме. В экспериментах регистрировалось дифференцированное поглощение образцов в области наиболее интенсивной полосы в спектре триплет-триплетного поглощения около 470 нм в соответствии с данными [12]. В кинетических экспериментах оптическая плотность на длине волны возбуждения $D < 0.1$ для всех исследуемых образцов, временное разрешение установки не хуже 30 нс.

Прямые измерения кинетики затухания фосфоресценции для металлопорфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) выполнены с использованием лабораторной установки, созданной на базе монохроматора МДР-3. Воздействие фосфоресценции образцов осуществлялось излучением третьей гармоники (355 нм, частота следования импульсов до 100 Гц) лазера LQ629 (“Солар ТИИ”, Минск, Беларусь). Фосфоресценция регистрировалась в области 650—670 нм с помощью ФЭУ R-928 (Hamamatsu, Япония). Затем электрический сигнал подавался на вход двухканального цифрового осциллографа BORDO-B421 (полоса пропускания 150 МГц), сопряженный с компьютером.

Результаты и их обсуждение. Для соединений H₂-OEP, H₂-TPP и их комплексов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) зарегистрированы спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции в ДХМ и в Тол, а также спектры возбуждения люминесценции. Отметим, что в спектрах свободных оснований и соединений с легкими металлами Mg(II) и Zn(II) проявляется только флуоресценция с короткими временами жизни. Для соединений с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) в спектрах в основном проявляется фосфоресценция, однако для соединений с ионами Pd(II) регистрируется флуоресценция с низким квантовым выходом. На рис. 1 приведены спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции Pd-OEP и Pd-TPP в ДХМ при 293 К. Отмеченные на рис. 1, а спектральные положения линий лазерного возбуждения демонстрируют их недостаточное совпадение с полосами по-

глощения исследуемых соединений. Для регистрации времен жизни триплетных состояний по методу ЛФ необходимо увеличить оптическую плотность на длине волны возбуждения до $D = 0.1$ для эффективного фотовозбуждения. Для этого необходимо повысить концентрацию в сотни раз. В [22] определены коэффициенты экстинкции для различных полос в спектрах поглощения Pd-OEP и Pd-TPP, что позволяет оценить концентрации веществ в наших экспериментах по ЛФ. Для $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм коэффициент экстинкции $\epsilon < 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, тогда при $D = 10^{-3}$ концентрация 10^{-6} M . Для $D = 0.1$ необходимо увеличить концентрацию более чем в 100 раз.

Согласно [23], концентрация растворенного кислорода $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ в Тол и $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ в ДХМ. При таких условиях легко достигается концентрация вещества, которая приближается к концентрации кислорода в растворителе, что может привести к погрешностям в измерениях времен жизни триплетных состояний. В частности, предварительно выполнены эксперименты по регистрации при возбуждении в области полосы поглощения для Pt-TPP в ДХМ в видимой области ($\lambda_{\text{возб}} = 539$ нм). При изменении D в 10 раз время жизни фосфоресценции в присутствии кислорода уменьшилось от 1150 до 843 нс, что свидетельствует о зависимости времени жизни от оптической плотности образца, а следовательно, от концентрации исследуемого образца в растворе.

На рис. 1, *б* представлены спектры люминесценции Pd-OEP и Pd-TPP в ДХМ при возбуждении в области полосы Соре. Видно, что в спектре Pd-OEP интенсивность флуоресценции (0–0-переход при 553 нм) до трех раз выше, чем интенсивность фосфоресценции (полоса около 667 нм). В противоположность этому, в спектре Pd-TPP отсутствует флуоресценция, а интенсивность фосфоресценции в несколько раз выше, чем для Pd-OEP. Такая интенсивная фосфоресценция может приводить к существенному возрастанию времени жизни фосфоресценции для Pd-TPP.

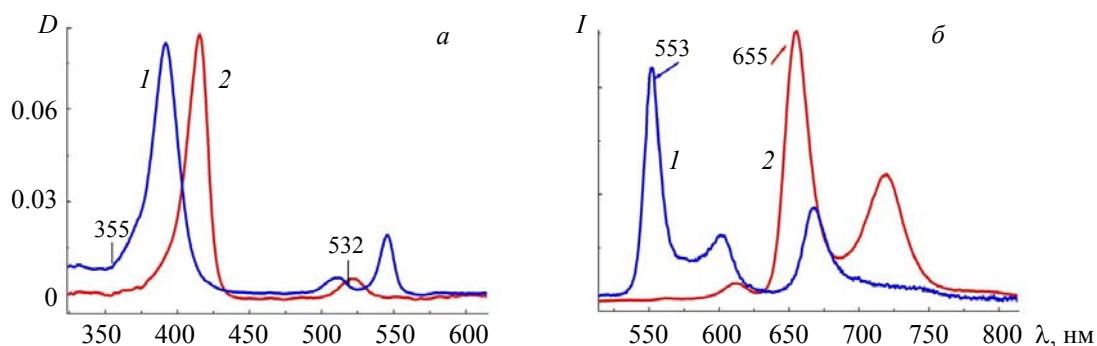


Рис. 1. Спектры поглощения Pd-OEP (1) и Pd-TPP (2) в ДХМ при 293 К (а); спектры флуоресценции и фосфоресценции Pd-OEP при $\lambda_{\text{возб}} = 394$ нм (1) и Pd-TPP при $\lambda_{\text{возб}} = 417$ нм (2) в ДХМ при атмосферной концентрации кислорода и 293 К (б)

В табл. 1 приведены времена жизни триплетных состояний для всего набора свободных оснований и набора металлокомплексов ОЕР и ТРР в ДХМ при атмосферной концентрации кислорода при использовании методики ЛФ ($\tau^{\text{ЛФ}}(\text{ДХМ})$). Время жизни триплетного состояния постепенно уменьшается от 1300 нс для $\text{H}_2\text{-OEP}$ до 670 нс для Pt-OEP. Приведены также данные $\tau^{\text{ЛФ}}(\text{МЦГ})$ для практически аналогичного набора соединений в обескислорожденных растворах метилциклогексана (МЦГ). Для обескислорожденных растворов времена жизни триплетных состояний демонстрируют изменения от 1380 мкс для $\text{H}_2\text{-TPP}$ до 380 мкс в случае Pd-TPP. В табл. 2 приведены значения для комплексов Pd-OEP, Pd-TPP, Pt-OEP и Pt-TPP в различных средах, измеренные разными методами. Обращают на себя внимание существенные различия во временах жизни в одних и тех же растворителях для одинаковых веществ.

На основании данных табл. 1 и 2 можно рассчитать константы K_T скорости тушения триплетных состояний молекулярным кислородом:

$$K_T = (1/C_{\text{кисл}}) (1/\tau_{\text{фосф}} - 1/\tau_0),$$

где $C_{\text{кисл}}$ — концентрация кислорода в данном растворителе при 293 К; $\tau_{\text{фосф}}$ — время жизни фосфоресценции в растворах при атмосферной концентрации кислорода; τ_0 — время жизни фосфоресценции в дегазированных растворах.

Т а б л и ц а 1. Времена жизни триплетных состояний для свободных оснований и металлокомплексов ОЕР и TPP при атмосферной концентрации кислорода в ДХМ и для дегазированных образцов в МЦГ при 293 К

Соединение	$\tau^{\text{ЛФ}}(\text{ДХМ}),$ нс	$K_T(\text{ДХМ}),$ мкс ⁻¹	$\tau^{\text{ЛФ}}(\text{МЦГ}),$ мкс	$K_T(\text{МЦГ}),$ мкс ⁻¹
H ₂ -ОЕР	1277±5	470	—	—
H ₂ -TPP	1146±4	480	1380*	720
Mg-ОЕР	1060±10	680	—	—
Mg-TPP	—	—	1350*	740
Zn-ОЕР	—	—	—	—
Zn-TPP	1170±3	480	1200*	780
Pd-ОЕР	756±6	750	300*	3330
Pd-TPP	1351±2	410	380*	2630
Pt-ОЕР	674±4	830	95**	10530
Pt-TPP	1293±2	430	55**	18180

* Экспериментальные значения [13].

** Экспериментальные значения [24].

Т а б л и ц а 2. Времена жизни фосфоресценции металлокомплексов ОЕР и TPP с ионами Pd(II) и Pt(II) при атмосферной концентрации кислорода в ДХМ и в Тол при 293 К

Соединение	$\tau_{\text{фосф}}^{\text{ЛФ}}(\text{ДХМ}),$ нс из табл. 1	$\tau_{\text{фосф}}^{\text{ЛФ}}(\text{ДХМ}),$ нс	$K_T(\text{ДХМ}),$ мкс ⁻¹	$\tau_{\text{фосф}}^{\text{ЛФ}}(\text{Тол}),$ нс	$K_T^{\text{ЛФ}}(\text{Тол}),$ мкс ⁻¹	$\tau_{\text{фосф}}^{\text{ЛФ}}(\text{Тол}),$ нс [15]
Pd-ОЕР	756±6	601±3	760	249±1	220	240
Pd-TPP	1351±2	739±4	609	278±2	200	375
Pt-ОЕР	674±4	786±7	572	324±4	172	—
Pt-TPP	1293±2	864±7	521	414±1	135	—

Как указано выше, в расчетах использованы концентрации растворенного кислорода $2.2 \cdot 10^{-3}$ М в ДХМ и $1.8 \cdot 10^{-3}$ М в Тол. В табл. 1 приведены константы $K_T(\text{ДХМ})$ скорости тушения триплетных состояний молекулярным кислородом, которые увеличиваются с ростом массы центрального иона металла. Также приведены данные для свободных оснований и набора металлокомплексов ОЕР и TPP в обескислорожденных растворах МЦГ. Для обескислорожденных растворов указанных соединений времена жизни триплетных состояний изменяются от 1380 мкс для H₂-TPP до 380 мкс в случае Pd-TPP и 55 мкс для Pt-TPP. Видно, что тенденция уменьшения времени жизни триплетных состояний при повышении массы центрального иона проявляется для одного и того же набора соединений, как и при тушении триплетных состояний молекулярным кислородом. Отметим, что времена жизни триплетных состояний для исследуемых соединений при тушении молекулярным кислородом в растворах в ~ 1000 раз более короткие, чем в обескислорожденных растворах.

Как отмечалось в [19], для исследуемых соединений характерны низкие квантовые выходы фосфоресценции (до 10^{-5}), что указывает на незначительный вклад излучательных процессов в дезактивацию T_1 -состояния при комнатной температуре. В табл. 1 приведены вероятности безызлучательного $T_1 \sim \sim S_0$ -перехода (K_T) для ряда соединений. Видно, что вероятность дезактивации обычно не достигает 1000 мкс⁻¹, тогда как для Pt-комплексов > 18000 мкс⁻¹. Это означает, что безызлучательная дезактивация состояния T_1 существенно усиливается за счет возрастания эффекта внутреннего тяжелого атома, что приводит к усилению СОВ. Полученные количественные оценки скорости безызлучательной дезактивации нижнего триплетного состояния для порфиринов подтверждают выводы о том, что с увеличением СОВ усиливается вероятность внутренней интерконверсии [25].

В табл. 2 приведены значения времен жизни фосфоресценции для комплексов Pd-ОЕР, Pd-TPP, Pt-ОЕР и Pt-TPP в различных растворителях при измерении методом ЛФ ($\tau_{\text{фосф}}^{\text{ЛФ}}(\text{ДХМ})$ и $\tau_{\text{фосф}}^{\text{ЛФ}}(\text{Тол})$) и при прямом измерении ($\tau_{\text{фосф}}(\text{ДХМ})$ и $\tau_{\text{фосф}}(\text{Тол})$), а также константы K_T скорости тушения триплетных состояний при измерении методом ЛФ. Видно существенное различие времен жизни в разных

растворителях для одинаковых веществ. Так, для образцов Pd-ОЭР в ДХМ при прямых измерениях время жизни триплетного состояния 601 ± 3 нс, а для раствора в Тол — 249 ± 1 нс. Времена жизни триплетного состояния растворов в ДХМ от 2 до 3 раз выше, чем для растворов в Тол. Известно [26—28], что эффективность генерации синглетного кислорода и другие параметры молекулярных комплексов зависят от полярности используемых растворителей. Наиболее возможной причиной нам представляется влияние полярности растворителей на времена жизни триплетного состояния. Для Тол дипольный момент 0.38 Д, тогда как для ДХМ он существенно выше (1.6 Д). Аналогичное увеличение времени жизни наблюдается для пиридина (дипольный момент 2.3 Д) [15].

Значения $\tau_{\text{фосф}}(\text{Тол})$ и $\tau_{\text{фосф}}^{\text{ЛФ}}(\text{Тол})$ близки, хотя измерены с помощью разных физических методов.

Отметим, что $\tau_{\text{фосф}}(\text{ДХМ})$ и $\tau_{\text{фосф}}^{\text{ЛФ}}(\text{ДХМ})$ совпадают недостаточно хорошо. Например, для Pt-TPP $\tau_{\text{фосф}}^{\text{ЛФ}}(\text{ДХМ}) = 1293$ нс при измерениях методом ЛФ, тогда как как при прямых измерениях — 864 нс. Приведенные несовпадающие значения требуют дополнительных исследований для проверки полученных данных в различных органических растворителях, а также при условиях резонансного возбуждения исследуемых веществ в полосы возбуждения в области полосы Соре.

Данные табл. 1 и 2 подтверждают, что соединения с фенильными кольцами (Pd-TPP и Pd-TPP) имеют более высокие значения времен жизни. Аналогичные зависимости времени жизни триплетов регистрировались ранее [29]. Так, для H₂-TPP время жизни триплета в присутствии молекулярного кислорода 400 нс, для H₂-ОЭР 330 нм, для H₂-порфина — всего 230 нс [29]. Причина такого эффекта не совсем ясна, однако можно предположить, что наличие четырех фенильных колец приводит к относительному уменьшению эффекта тушения триплетных состояний молекулярным кислородом.

Заключение. Показано, что эффект внутреннего тяжелого атома оказывает определяющее влияние на процессы дезактивации триплетных состояний для исследуемых соединений как в присутствии молекулярного кислорода, так и для обескислорожденных растворов. Данный вывод основан на систематическом исследовании набора соединений для свободных оснований H₂-ОЭР и H₂-TPP и металлокомплексов этих соединений в ряду ионов от Mg(II) до Pt(II) в нескольких растворителях. Времена жизни триплетных состояний для одних и тех же соединений, измеренные при использовании методик лазерного фотолиза и при прямом измерении времен жизни фосфоресценции, для металлокомплексов с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) существенно различаются. Полученные данные сопоставлены с результатами исследований аналогичных соединений в дегазированных растворах. Продемонстрирована зависимость времен жизни триплетных состояний от используемых растворителей, что предположительно объясняется различной полярностью используемых растворителей. Показано, что для соединений с фенильными кольцами времена жизни фосфоресценции имеют более высокие значения при атмосферной концентрации молекулярного кислорода. Причиной такого эффекта может быть наличие четырех фенильных колец в структуре порфиринового макроцикла, что приводит к относительному уменьшению эффекта тушения триплетных состояний молекулярным кислородом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф23МЭ-032), частичной поддержке ГПНИ “Конвергенция-2025” (задание 3.03.10) и ГПНИ “Фотоника и электроника для инноваций” (задание 1.8).

- [1] D. Monti, S. Nardis, M. Stefanelli, R. Paolesse, C. Natale, A. D’Amico. *J. Sensors* (2009) 856053
- [2] J. Park, J. Lee, W. Jang. *Coord. Chem. Rev.*, **407** (2020) 213157
- [3] J. Gu1, Y. Peng, T. Zhou, J. Ma, H. Pang, Y. Yamauchi. *Nano Res. Energy*, **1** (2022) e9120009
- [4] P. Gujarathi. *The Pharma Innovation J.*, **9** (2020) 80—86
- [5] J. Park, K. Hong, H. Lee, W. Jang *Acc. Chem. Res.*, **54** (2021) 2249—2260
- [6] Y. Shi, F. Zhang, R. Linhardt. *Dyes and Pigments*, **188** (2021) 109136
- [7] C. Marian. *Adv. Rev.*, **2** (2012) 187—203
- [8] S. Perun, J. Tatchen, C. Marian. *Chem. Phys. Chem.*, **9** (2008) 282—292
- [9] C. Grewer, H. Brauer. *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 4230—4235
- [10] A. A. Krasnovsky, A. S. Kozlov. *J. Photochem. Photobiol. A*, **329** (2016) 167—174
- [11] A. Harriman. *J. Chem. Soc. Faraday, I*, **76** (1980) 1978—1985
- [12] A. Harriman. *J. Chem. Soc., Faraday Trans., II*, **77** (1981) 1281—1291

- [13] **J. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. Richoux.** *Coord. Chem. Rev.*, **44** (1982) 83—126
- [14] **Б. М. Джагаров, К. И. Салохиддинов.** *Опт. и спектр.*, **51** (1981) 841—847
- [15] **Б. М. Джагаров, Г. П. Гуринович, В. Е. Новишенков, К. И. Салохиддинов, А. М. Шульга, В. А. Ганжа.** *Хим. физика*, **6** (1987) 1069—1078
- [16] **Б. М. Джагаров, Е. И. Сагун, В. А. Ганжа, Г. П. Гуринович.** *Хим. физика*, **6** (1987) 919—927
- [17] **K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura.** *Materials*, **2** (2009) 1127—1135
- [18] **J. Sessler, A. Mozaffari, A. Johnson.** *Org. Syntheses*, **70** (2003) 68—73
- [19] **А. С. Старухин, А. А. Романенко, В. Ю. Плавский.** *Опт. и спектр.*, **130** (2022) 709—716
- [20] **R. Uhl, B. Meyer, H. Desel.** *J. Biochem. Biophys. Methods*, **10** (1984) 35—48
- [21] **H. A. Isakau, M. V. Parkhats, V. N. Knyukshto, B. M. Dzhagarov, E. P. Petrov, P. T. Petrov.** *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, **92** (2008) 165—174
- [22] **A. Gorski, M. Kijak, E. Zenkevich, V. Knyukshto, A. Starukhin, A. Semeikin, T. Lyubimova, T. Roliński, J. Waluk.** *J. Phys. Chem. A*, **124** (2020) 8144—8158
- [23] **M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. Gandolfi.** *Handbook of Photochemistry. Materials Science*, 3rd ed., Boca Raton, SRC, Taylor & Francis Group (2006) 542—548
- [24] **D. Papkovsky, T. O’Riordan.** *J. Fluoresc.*, **15** (2005) 569—584
- [25] **Н. В. Ивашин, С. Н. Терехов.** *Опт. и спектр.*, **126** (2019) 285—294
- [26] **G. J. Smith.** *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **78** (1982) 769—773
- [27] **X. Zhan, W. Lee, L. K. Sudhakar, D. Kim, A. Mohammed, D. G. Churchill, Z. Gross.** *Inorg. Chem.*, **60** (2021) 8442—8446
- [28] **A. P. Darmanyan.** *Chem. Phys. Lett.*, **96** (1983) 383—389
- [29] **В. А. Ганжа, Г. П. Гуринович, Б. М. Джагаров, Г. Д. Егорова, Е. И. Сагун, А. М. Шульга.** *Журн. прикл. спектр.*, **50** (1989) 618—623 [V. A. Ganzha, G. P. Gurinovich, B. M. Dzhagarov, G. D. Egorova, E. I. Sagun, A. M. Shul’ga. *J. Appl. Spectr.*, **50** (1989) 402—405]