

Температурные эффекты в дезактивации триплетных состояний стерически напряженных металлопорфиринов

¹Зенькевич Э.И., ²Старухин А.С., ²Кнюкшто В.Н., ²Горский А., ³Кияк М.,
³Соларски Я., ³Валук Я., ⁴Семейкин А.С., ⁴Любимова Т.Н.

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Институт физической химии ПАН, Варшава, Польша

⁴Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Молекулы пигментов в нативных структурах находятся в непланарных лабильных конформациях, что существенно влияет на оптические свойства и электроно-транспортные характеристики молекул и, соответственно, на протекание физиологических процессов *in vivo*. Нами впервые показано, что моно- и димезоарилзамещение в порфиринах и химических димерах с фенильным

спейсером резко усиливает безызлучательную дезактивацию T₁-состояний при 293 К, не влияя на дезактивацию S₁-состояния. Удобными объектами для изучения спектральных проявлений конформационной динамики в T₁-состоянии стерически затрудненных порфиринов являются Pd-комплексы.

В докладе приведены результаты изучения характеристик триплетных состояний для серии Pd-порфиринов с возрастающим числом мезо-фенилов (293-77 К): 1) положения T-уровня в шкале энергий, 2) времен жизни фосфоресценции и наведенного T₁-T_n поглощения, 3) квантовых выходов фосфоресценции, 4) энергии активации процессов безызлучательной релаксации триплетных состояний, 5) констант скоростей взаимодействия стерически напряженных порфиринов с молекулярным кислородом. Показано, что усиление стерических взаимодействий в ряду порфиринов Pd-5Ph-OEP→Pd-5,15Ph-OEP→Pd-5,10Ph-OEP→Pd-5,10,15Ph-OEP→Pd-5,10,2015Ph-OEP приводит к сильному тушению T-состояний (239.8 нс→89.7 ns) и падению эффективности генерации синглетного кислорода (от 1.0 до 0.05).

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта № 645628 международного проекта H2020-MSCA-RISE-2014-METCORN.

