

На правах рукописи

УДК 541.49 + 547.979.733 + 541.14

Борисов
Сергей Михайлович



**ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ И ГЕНЕРАЦИЯ
СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА КОМПЛЕКСАМИ ПАЛАДИЯ (II),
ПЛАТИНЫ (II) И РОДИЯ (III) С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ
ПОРФИРИНАМИ**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2003

Работа выполнена на кафедре неорганической химии
Российского государственного педагогического университета
имени А. И. Герцена

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Васильев Виктор Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Макашев Юрий Андреевич

кандидат химических наук, доцент
Спевак Виталий Николаевич

Ведущая организация: Институт общей и неорганической
химии имени Н.С. Курнакова РАН.

Защита состоится 20 ноября 2003 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.199.22 Российского государственного педагогического университета имени А.И.Герцена по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, корп. 2, ауд. 251.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета имени А.И.Герцена. Отзывы и замечания, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48. Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, факультет химии, Ученому секретарю Диссертационного совета Д 212.199.22.

Автореферат разослан « 16 » октября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент


Г. В. Некрасова

2003-A
16334

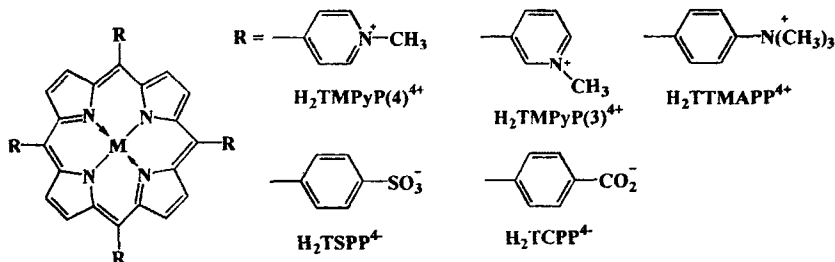
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Синглетный кислород является действующим началом в фотодинамической терапии раковых опухолей и при фотосенсибилизированном окислении различных органических субстратов. Наиболее перспективным является фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода. Комплексы синтетических водорастворимых порфиринов с металлами платиновой группы обладают рядом уникальных свойств: растворимость в воде, поглощение в видимой области спектра, высокая стабильность, близкая к единице вероятность заселения нижнего фотоактивного триплетного состояния. Поэтому изучение процесса переноса энергии электронного возбуждения с триплетного состояния этих металлопорфиринов на молекулярный кислород является очень актуальным. С практической точки зрения большой интерес представляет также изучение процесса генерации синглетного кислорода в организованных системах.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России» (грант № УР.05.01.005), программы Минобразования РФ по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук (грант № Е02-5.0-183), персональных грантов Администрации Санкт-Петербурга для студентов, аспирантов и молодых специалистов – 1999 (№ М99-2.5Д-23), 2001 (№ М01-2.5К-80), 2002 (№ М02-2.5К-44), 2003 гг.

Цель работы. Изучение процесса переноса энергии электронного возбуждения и фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода комплексами водорастворимых порфиринов с металлами платиновой группы.

Объекты исследования. Комплексы палладия (II), платины (II) и родия (III) с водорастворимыми порфиринами: *мезо*-тетракис (4-*N*-метилпиридил) порфирином ($H_2TMPyP(4)^{4+}$), *мезо*-тетракис (3-*N*-метилпиридил) порфирином ($H_2TMPyP(3)^{4+}$), *мезо*-тетракис (4-*N,N,N*-триметиламинофенил) порфирином ($H_2TTMAPP^{4+}$), *мезо*-тетракис (4-сульфонатофенил) порфирином (H_2TSPP^{4+}) и *мезо*-тетракис (4-карбоксифенил) порфирином (H_2TCPP^{4+}) следующего состава:



Научная новизна. Подробно изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексов Pd(II) и Pt(II) с $H_2TMPyP(3)^{4+}$ и H_2TCPP^{4+} и их поведение в водных растворах. Показано, что присутствие галогенид-ионов приводит к усилению дезактивации триплетного возбужденного состояния металлопорфиринов под влиянием внешнего тяжелого атома. Определены бимолекулярные константы скорости процесса тушения триплетного состояния металлопорфиринов кислородом. Доказано, что механизмом процесса тушения является перенос энергии. Как хи-

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 100 654

мическим, так и люминесцентным методом получены величины квантовых выходов образования синглетного кислорода (Φ_{Δ}). Показано, что процесс димеризации порфиринов не влияет на величину константы тушения, однако приводит к уменьшению квантовых выходов образования синглетного кислорода. Показано, что при иммобилизации катионных комплексов Pd(II) и Pt(II) в мембрану Nafion наблюдается их димеризация, а комплексы Rh(III) остаются мономерными.

Практическая ценность. На основе иммобилизованных в Nafion металлопорфиринов разработаны новые люминесцентные сенсоры кислорода. На примере циклогексена показано, что иммобилизованные комплексы могут быть использованы для селективного фотосенсибилизированного окисления органических субстратов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Механизм тушения фосфоресценции металлопорфиринов галогенид ионами.
2. Механизм тушения триплетного состояния металлопорфиринов молекулярным кислородом. Квантовые выходы образования синглетного кислорода в водных растворах. Влияние процесса димеризации комплексов.
3. Состояние иммобилизованных в Nafion катионных металлопорфиринов.
4. Характеристики новых люминесцентных сенсоров кислорода.
5. Фотосенсибилизированное окисление циклогексена при участии иммобилизованных металлопорфиринов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XVIII Международной конференции по фотохимии (Варшава, 1997 г.), XVII Симпозиуме ИЮПАК по фотохимии (Ситгес, 1998 г.), XII Международной конференции по фотохимической конверсии и запасанию солнечной энергии (Берлин, 1998 г.), XXXIII Международной конференции по координационной химии (Флоренция, 1998 г.), VIII Международной конференции по спектроскопии и химии порфиринов и их аналогов (Минск, 1998 г.), XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001 г.), XX Международной конференции по фотохимии (Москва, 2001 г.), VII Международной конференции по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах (Иваново, 2001 г.), IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 7 статьях, тезисах 8 докладов и 2 трудах Международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, включает 66 рисунков и 14 таблиц, библиография – 128 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности выбранной темы, ее научной и практической значимости; сформулирована цель исследования.

В **главе 2** (обзор литературы) проанализированы литературные данные о строении и свойствах комплексов водорастворимых порфиринов с металлами платиновой группы, их склонности к димеризации и агрегации, подробно рассмотрены процессы, происходящие при фотовозбуждении комплексов. Рассмотрены

рено строение, свойства, методы получения и регистрации синглетного кислорода. Особое внимание обращено на фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода, детально изложена теория процесса переноса энергии. Проанализированы имеющиеся сведения о квантовых выходах образования синглетного кислорода. Рассмотрено окисление синглетным кислородом органических субстратов. Подробно изложены литературные данные о люминесцентных сенсорах кислорода. Сделаны выводы о том, что литературные данные о квантовых выходах образования синглетного кислорода немногочисленны и противоречивы, а предложенные люминесцентные сенсоры обладают рядом серьезных недостатков.

В главе 3 описаны использованные экспериментальные методики.

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометрах: СФ-26, СФ-126, СФ-2000.

Люминесцентные исследования проводили на установке, собранной на базе универсального спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-1 и спектрометре СДЛ-2. При регистрации спектров флуоресценции и спектров возбуждения флуоресценции в качестве источника возбуждающего света использовали ксеноновую лампу ДКСШ-150, а также гелий-кадмиевый лазер ЛПМ-11 ($\lambda_{\text{возб}} = 442 \text{ нм}$), а при изучении кинетики затухания флуоресценции – импульсный азотный лазер ЛПИ-21 ($\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}} = 10 \text{ нс}$).

При исследовании свойств триплетного состояния методом импульсного фотолиза в качестве источника возбуждения использовался неодимовый лазер ($\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}} = 6 - 8 \text{ нс}$), а спектральной лампой являлась импульсная ксеноновая лампа ($\tau_{\text{имп}} = 2 \text{ мс}$). Сигналы затухания триплет-триплетного поглощения выражались как зависимость $\Delta D = \log(I_0/I_t)$ от времени, где I_0 – интенсивность света до импульса лазера, а I_t – наблюдаемый сигнал при времени задержки t .

Для определения констант тушения флуоресценции металлопорфиринов кислородом была разработана оригинальная методика, заключающаяся в дозированном напуске кислорода в предварительно деаэрированный раствор металлопорфирина. Деаэрирование осуществлялось пропусканием аргона высокой чистоты через раствор в течение 20 минут. Концентрацию растворенного кислорода определяли используя в качестве стандарта $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ ($k_q = 3 \cdot 10^9 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, $\tau^0 = 0.6 \text{ мкс}$). Ошибка в определении констант тушения составляла 10%.

Для определения квантовых выходов образования синглетного кислорода Φ_{Δ} химическим методом использовалась система: N,N -диметил-4-нитрозоанилин – RNO ($5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) и имидазол ($8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) в фосфатном буфере ($\text{pH} = 7.4$, $\mu = 0.025 \text{ М}$), которую в присутствии порфирина ($3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) облучали светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 546 \text{ нм}$, используя ртутную лампу ДРШ-250 с набором стеклянных светофильтров. В качестве стандартов использовались $\text{H}_2\text{TMPyP}(4)\text{Cl}_4$ ($\Phi_{\Delta} = 0.74$) и водорастворимый краситель – бенгальская роза ($\Phi_{\Delta} = 0.76$). Увеличение ионной силы раствора производили добавлением NaNO_3 .

Спектры люминесценции $^1\Delta_g$ синглетного кислорода регистрировали на люминесцентном спектрометре Edinburgh FLS920. Определение Φ_{Δ} проводили сравнением площадей спектров, полученных при возбуждении комплексов и стандарта ($\text{H}_2\text{TMPyP}(4)\text{Cl}_4$), с одинаковым поглощением на длине волны возбуждения.

Ошибка при определении Φ_{Δ} химическим методом не превышала 10%, люминесцентным методом – 10%.

Иммобилизацию комплексов в Nafion и МФ-4СК проводили погружением мембран в $(2 - 8) \cdot 10^{-5}$ М раствор металлопорфирина в смеси метанол : вода (5 : 1). Количество введенного в мембрану комплекса определяли по уменьшению оптической плотности раствора в максимумах полос поглощения металлопорфирина. Для определения характеристик сенсора в газовой фазе мембрану помещали в проточную кварцевую кювету, через которую пропускали смесь аргона с кислородом.

При изучении фотосенсибилизированного окисления циклогексена мембрану погружали в смесь циклогексен : этанол (1:3 об.) и облучали монохроматическим светом ($\lambda = 546$ нм). Интенсивность светового потока, определенная с помощью актинометра на основе $K_3Fe(C_2O_4)_3$, составила $3.8 \cdot 10^{-7}$ моль квантов \cdot с $^{-1}$. В качестве катализатора темновой стадии процесса окисления использовался комплекс железа (III) с мезо-тетраakis (2,6-дихлорофенил) порфирином ($FeTDCPP^+$), иммобилизованный в Nafion (H^+) из смеси $CH_3OH : CH_2Cl_2 = 10 : 1$ (об). Содержание органических пероксидов определялось спектрофотометрически иодидным методом, а остальных продуктов реакции – с помощью газового хроматографа DAN I 8521. Все эксперименты проводились при постоянном парциальном давлении кислорода равном $1.013 \cdot 10^5$ Па.

В главе 4 представлены экспериментальные данные и их обсуждение.

Спектрально-люминесцентные свойства новых комплексов Pd(II) и Pt(II)

Комплексы Pd(II) и Pt(II) с $H_2TMPyP(3)^{4+}$ и H_2TCPP^{4+} по своим спектрально-люминесцентным свойствам близки к комплексам с другими водорастворимыми порфиринами. В водных растворах комплексы с $H_2TMPyP(3)^{4+}$ остаются мономерными в любых условиях, о чем свидетельствует отсутствие отклонений от закона Бэра при увеличении концентрации порфирина и изменений в спектре поглощения при увеличении ионной силы раствора. Для комплексов с H_2TCPP^{4+} наблюдается протекание процесса димеризации, обусловленного межмолекулярным взаимодействием и стимулируемого увеличением концентрации порфирина и повышением ионной силы раствора μ . Рассчитанные по отклонениям от закона Бера константы равновесия процесса димеризации (K_D) увеличиваются с повышением ионной силы раствора, составляя при $\mu = 0.01, 0.05$ и 0.2 моль \cdot л $^{-1}$ для $PdTCPP^{4+}$ соответственно $2.3 \cdot 10^4, 2.9 \cdot 10^4$ и $4.0 \cdot 10^4$, а для $PtTCPP^{4+}$ $1.5 \cdot 10^4, 1.9 \cdot 10^4$ и $2.5 \cdot 10^4$ л \cdot моль $^{-1}$. Все комплексы флуоресцируют при комнатной температуре в деаэрированных водных растворах, при этом процесс димеризации комплексов Pd(II) и Pt(II) с H_2TCPP^{4+} существенно не влияет на их флуоресцентные характеристики.

Влияние процесса димеризации на свойства триплетного состояния металлопорфиринов

Свойства триплетного состояния комплексов Pd(II) и Pt(II) с $H_2TMPyP(4)^{4+}$, $H_2TMPyP(3)^{4+}$ и H_2TSPP^{4+} были изучены методом импульсного фотолиза. Для всех комплексов в видимой области характерно наличие широкой полосы триплет-триплетного поглощения с максимумом около 450 нм. Ко-

Эффективности молярного поглощения в максимуме составляют ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): $\text{PdTMPyP}(4)^{4+}$ – 20800; $\text{PtTMPyP}(4)^{4+}$ – 31600; $\text{PdTMPyP}(3)^{4+}$ – 20000; $\text{PtTMPyP}(3)^{4+}$ – 25400; PdTSPP^{4+} – 18000; PtTSPP^{4+} – 22600. Квантовые выходы триплетного состояния Φ_T для всех комплексов Pt(II) равны 1, также как и для металлопорфиринов Pd(II). Времена жизни триплетного состояния, полученные методом импульсного фотолиза совпали с временами жизни флуоресценции.

Процесс димеризации, протекающий для комплексов Pd(II) и Pt(II) с $\text{H}_2\text{TSPP}^{4+}$ при повышении концентрации порфирина или ионной силы раствора, приводит к резкому уменьшению величины ΔD в спектре Т-Т поглощения. Сам спектр остается неизменным, а величина ΔD пропорциональна количеству молекул в мономерном состоянии, рассчитанному на основании данных о K_D комплексов. Таким образом, при больших интенсивностях возбуждающего света, используемых в методе импульсного фотолиза, за время вспышки лазера каждая молекула димера, находящаяся в динамическом равновесии с двумя молекулами мономера, поглощает два кванта света, что из-за отсутствия необходимости диффузии двух сближенных молекул в триплетном состоянии сразу же приводит к протекающей триплет-триплетной аннигиляции. При малых интенсивностях возбуждающего света, используемых в люминесцентном методе, наблюдается неизменность квантового выхода и времени жизни флуоресценции при протекании димеризации. В таких условиях молекула димера поглощает только один квант света, триплетное состояние локализовано преимущественно на одном хромофоре, и кинетика затухания флуоресценции очень близка к кинетике гибели молекулы мономера.

Тушение флуоресценции комплексов Pd(II) и Pt(II) галогенид-ионами

Флуоресценция всех исследованных комплексов эффективно тушится галогенид-ионами. Зависимости сокращения времени жизни τ_0/τ и уменьшения интенсивности флуоресценции I_0/I совпадают, что указывает на осуществление только динамического тушения. Для всех комплексов получены константы тушения флуоресценции (k_q) при различных ионных силах. Для катионных порфиринов наблюдается уменьшение констант тушения с увеличением ионной силы раствора. В соответствии с теорией Дебая-Хюккеля: $\log k_q = \log k_q^0 + 1.02 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \mu^{1/2} / (1 + \mu^{1/2})$, где k_q^0 – константа скорости процесса тушения при $\mu = 0$ $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $z_1 \cdot z_2$ – произведение зарядов реагирующих частиц. Полученные из зависимости $\log k_q$ от $\mu^{1/2} / (1 + \mu^{1/2})$ значения k_q^0 и $z_1 \cdot z_2$ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Константы тушения флуоресценции катионных водорастворимых металлопорфиринов Pd(II) и Pt(II) галогенид-ионами

| Комплекс | k_q^0 , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ($z_1 \cdot z_2$) | | |
|--------------------------|---|-------------------------|-------------------------|
| | Γ^- | Br^- | Cl^- |
| $\text{PtTMPyP}(4)^{4+}$ | $3.0 \cdot 10^{10}$ (-3.5) | $7.6 \cdot 10^9$ (-3.3) | $9.6 \cdot 10^8$ (-3.9) |
| $\text{PdTMPyP}(4)^{4+}$ | $3.5 \cdot 10^{10}$ (-3.3) | $1.3 \cdot 10^8$ (-4.0) | $1.2 \cdot 10^6$ (-3.9) |
| $\text{PdTMPyP}(3)^{4+}$ | $2.9 \cdot 10^{10}$ (-3.2) | $3.2 \cdot 10^7$ (-3.9) | $4.0 \cdot 10^5$ (-3.4) |
| PtTMAPP^{4+} | $1.8 \cdot 10^{10}$ (-3.3) | $3.7 \cdot 10^8$ (-3.8) | $4.5 \cdot 10^6$ (-3.9) |
| PdTMAPP^{4+} | $1.2 \cdot 10^9$ (-3.9) | $< 1 \cdot 10^5$ — | $< 1 \cdot 10^5$ — |

Тушение осуществляется в результате увеличения вероятности безызлучательной дезактивации триплетного состояния под действием внешнего тяжелого атома. Фторид-ион не тушит фосфоресценцию металлопорфиринов, для остальных галогенид-ионов k_q увеличивается в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$. В этом же ряду увеличивается константа спин-орбитального взаимодействия. Константа тушения иодид-ионом близка к диффузионной ($k_{\text{dif}} = 6.2 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Для комплексов Pt(II) константы тушения выше, чем для комплексов Pd(II), что является следствием кооперативного эффекта внешнего и внутреннего тяжелого атома. Средняя величина произведения зарядов реагирующих частиц (-3.7) немного меньше произведения формального заряда порфирина на заряд галогенид-иона.

Тушение фосфоресценции анионных комплексов значительно осложняется протеканием процесса димеризации. С увеличением концентрации тушителя $[Q]$ сигнал затухания становится немонотонно экспоненциальным, а зависимость I_0/I от $[Q]$ перестает быть линейной. Значения k_q , полученные в результате анализа сигналов затухания фосфоресценции и зависимости I_0/I , для комплексов в димерном состоянии значительно меньше, чем для мономерных молекул, что, вероятно, обусловлено уменьшением диффузионной константы при переходе от мономера к димеру.

Таким образом, тушение фосфоресценции металлопорфиринов галогенид-ионами протекает весьма эффективно, поэтому необходимо использование катионных комплексов с нитрат-ионом в качестве внешнесферного аниона, а для создания ионной силы раствора – применение нитрата натрия.

Тушение фосфоресценции металлопорфиринов молекулярным кислородом

В водных растворах фосфоресценция всех исследованных комплексов эффективно тушится растворенным кислородом. Тушение является динамическим, так как зависимости I_0/I и τ_0/τ от $[Q]$ совпадают. Константы скорости процесса тушения k_q , полученные из анализа этих зависимостей по уравнению Штерна-Фольмера $I_0/I = \tau_0/\tau = 1 + K_{SV} \cdot [Q]$, $K_{SV} = k_q \cdot \tau_0$, приведены в табл. 2.

Расчетное значение константы скорости процесса диффузии k_{dif} составляет $2.6 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; константы тушения близки к диффузионно-контролируемому пределу ($k_q = 1/9 k_{\text{dif}}$, где $1/9$ – статистический спиновый фактор). Единственным механизмом процесса тушения является обменно-резонансный перенос энергии: ${}^3\text{MP}^* + {}^1\text{O}_2 = {}^1\text{MP} + {}^1\text{O}_2^*$. Это подтверждается корреляцией значений k_q с энергией триплетного состояния сенсibilизатора E_T . Кроме того, k_q не зависит от pH раствора, хотя стандартный потенциал восстановления кислорода уменьшается с ростом pH от 0.12В (pH = 1) до -0.16 В (pH = 7). В случае переноса энергии на ${}^1\Delta_g$ состояние кислорода теория предсказывает одинаковое значение k_q для всех комплексов, так как для этого процесса $\Delta G < -80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Корреляция k_q и E_T указывает также на то, что первоначально заселяется ${}^1\Sigma_g^+$ состояние кислорода ($E = 157.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), из которого, однако, осуществляется быстрый переход в долгоживущее ${}^1\Delta_g$ состояние ($E = 94.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Кислород в ${}^1\Delta_g$ состоянии регистрируется химическим и люминесцентным методами.

Протекание процесса димеризации комплексов не влияет на значение k_q .

Таблица 2. Константы тушения фосфоресценции металлопорфиринов молекулярным кислородом в водном растворе

| Комплекс | E_T , кДж·моль ⁻¹ | $K_{SV} \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ | $\tau_0 \cdot 10^6$, с | $k_q \cdot 10^{-9}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ |
|---|-----------------------------------|--|----------------------------|--|
| PtTMPyP(3) ⁴⁺ | 192 | 2.2 | 7 | 3.1 |
| PtTMPyP(4) ⁴⁺ | 190 | 2.2 | 7 | 3.1 |
| PtTTMAPP ⁴⁺ | 190 | 12.4 | 40 | 3.1 |
| PtTSPP ⁴⁺ | 189 | 8.4 | 35 | 2.4 |
| PtTCPP ⁴⁺ | 187 | 7.2 | 34 | 2.1 |
| PdTMPyP(3) ⁴⁺ | 185 | 55.9 | 280 | 2.0 |
| PdTTMAPP ⁴⁺ | 184 | 57.1 | 300 | 1.9 |
| PdTMPyP(4) ⁴⁺ | 183 | 29.5 | 155 | 1.9 |
| PdTSPP ⁴⁺ | 181 | 52.6 | 330 | 1.6 |
| PdTCPP ⁴⁺ | 179 | 48.3 | 300 | 1.6 |
| RhTMPyP(4)(H ₂ O) ₂ ⁵⁺ | 178 | 12.9 | 150 | 0.86 |
| RhTSPP(H ₂ O) ₂ ³⁺ | 176 | 9.4 | 120 | 0.78 |
| RhTTMAPP(H ₂ O) ₂ ⁵⁺ | 175 | 8.3 | 130 | 0.64 |

Квантовые выходы образования синглетного кислорода в ¹Δ_g состоянии

Сущность определения квантовых выходов химическим и люминесцентным методами показана на рис. 1а и 1б соответственно. При использовании химического метода квантовые выходы определяются сравнением тангенса угла наклона зависимостей уменьшения оптической плотности в максимуме полосы поглощения RNO от времени облучения для комплекса и стандарта, а в люминесцентном методе сравниваются площади под кривой спектра люминесценции ¹Δ_g синглетного кислорода. В табл. 3 приведены полученные этими методами значения Φ_Δ.

Таблица 3. Квантовые выходы образования кислорода в ¹Δ_g состоянии комплексами водорастворимых порфиринов с Pd (II), Pt (II) и Rh (III)

| Металл \ Порфирин | Pd (II) | | Pt (II) | | Rh (III) | |
|---------------------------------------|------------------|--|------------------|--|------------------|--|
| | Φ _Δ * | K _D ,** л·моль ⁻¹ | Φ _Δ * | K _D ,** л·моль ⁻¹ | Φ _Δ * | K _D ,** л·моль ⁻¹ |
| H ₂ TMPyP(4) ⁴⁺ | 0.95 (0.99) | <100 | 0.68 (0.80) | <100 | 0.93 | <100 |
| H ₂ TMPyP(3) ⁴⁺ | 0.98 (0.97) | <100 | 0.63 (0.77) | <100 | — | — |
| H ₂ TTMAPP ⁴⁺ | 0.81 | 5·10 ³ | 0.54 | 9·10 ³ | 0.94 | <100 |
| H ₂ TCPP ⁴⁺ | 0.66 | 2.5·10 ⁴ | 0.52 | 1.7·10 ⁴ | — | — |
| H ₂ TSPP ⁴⁺ | 0.54 (0.97) | 2.6·10 ⁴ | 0.43 (0.86) | 6.8·10 ⁴ | 0.93 | <100 |

* данные химического метода (C_{MP} = 4·10⁻⁵ М, μ = 0.025 М), в скобках указаны данные люминесцентного метода (C_{MP} = 6·10⁻⁶ М, μ ≈ 0 М)

** при μ = 0.025 М

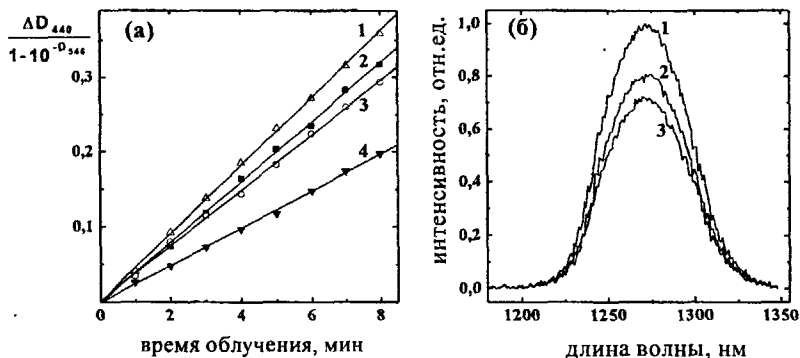


Рис. 1. Определение квантовых выходов $^1\Delta_g$ синглетного кислорода химическим (а) и люминесцентным (б) методами (для (а): 1 – $\text{RhTTMAPP}(\text{H}_2\text{O})_2^{5+}$, 2 – PdTTMAPP^{4+} , 3 – $\text{H}_2\text{TMPyP}(4)^{4+}$ (стандарт), 4 – PtTTMAPP^{4+} ; для (б): 1 – $\text{PdTMPyP}(4)^{4+}$, 2 – $\text{PtTMPyP}(4)^{4+}$, 3 – $\text{H}_2\text{TMPyP}(4)^{4+}$ (стандарт))

Для металлопорфиринов, не склонных к димеризации в водном растворе (все комплексы $\text{Rh}(\text{III})$, комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$ с $\text{H}_2\text{TMPyP}(4)^{4+}$ и $\text{H}_2\text{TMPyP}(3)^{4+}$), значения Φ_Δ близки к величине Φ_T , которая для всех комплексов равна 1. Для склонных к димеризации комплексов величина Φ_Δ уменьшается с увеличением константы димеризации, что в условиях химического метода соответствует увеличению доли молекул, находящихся в димерном состоянии.

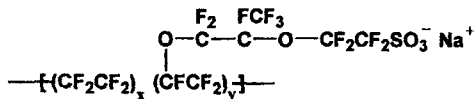
При определении Φ_Δ люминесцентным методом доля димерных молекул незначительна, поэтому значения Φ_Δ для комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$ с $\text{H}_2\text{TSPP}^{4-}$ близки к таковым для комплексов с $\text{H}_2\text{TMPyP}(4)^{4+}$. В случае димеризующихся порфиринов увеличение ионной силы приводит к уменьшению Φ_Δ из-за увеличения K_D . Так, для PtTSP^{4-} значения Φ_Δ , измеренные химическим методом, при разных ионных силах составляют: 0.52 при $\mu = 0.025$ М, 0.34 при $\mu = 0.1$ М, 0.30 при $\mu = 0.2$ М и 0.24 при $\mu = 0.5$ М.

Для всех комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ значения Φ_Δ меньше, чем для соответствующих комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Rh}(\text{III})$, что вызвано увеличением под влиянием тяжелого атома вероятности запрещенного по спину перехода кислорода из $^1\Sigma_g^+$ состояния (которое заселяется в результате процесса переноса энергии) в основное $^3\Sigma_g^-$ состояние, минуя $^1\Delta_g$ состояние. Этой же причиной вероятно обусловлено и уменьшение величины Φ_Δ при димеризации металлопорфиринов, так как на процесс дезактивации $^1\Sigma_g^+$ состояния синглетного кислорода, находящегося вблизи молекулы димера, оказывают влияние уже не один, как в мономере, а два тяжелых атома.

Даже несмотря на влияние процесса димеризации, значения Φ_Δ достаточно велики для всех комплексов, и свидетельствуют о том, что эти металлопорфирины являются эффективными сенсбилизаторами образования синглетного кислорода.

Свойства катионных металлопорфиринов, иммобилизованных в ионообменные мембраны Nafion и МФ-4СК

Мембраны Nafion и МФ-4СК (далее Nafion), являющиеся идентичными по своему химическому составу и строению, представляют собой перфторированный полимер, содержащий на периферии полярные $-\text{SO}_3^-$ группы, наличие которых обуславливает ионообменные свойства мембраны:



Катионные водорастворимые металлопорфирины легко и необратимо иммобилизуются в мембрану Nafion благодаря электростатическому взаимодействию положительно заряженной молекулы порфирина и отрицательно заряженных сульфогрупп мембраны. При этом спектры поглощения комплексов Rh(III) при иммобилизации не претерпевают существенных изменений, потому что, как и в водных растворах, остаются мономерными благодаря наличию аксиальных молекул воды, препятствующих сближению молекул с образованием димера.

При иммобилизации в Nafion в спектрах поглощения комплексов Pd(II) и Pt(II) появляется новая полоса, существенно сдвинутая относительно полосы Core в синюю область (см. рис. 2в). Аналогичные изменения в спектрах поглощения наблюдаются и при увеличении концентрации порфирина в растворе Nafion в метаноле (см. рис. 2б), при этом наблюдается наличие изобестической точки. Точно такие же спектральные изменения наблюдаются для димеризующихся в водных растворах комплексов Pd(II) и Pt(II) с $\text{H}_2\text{TMMAPP}^{4+}$ при увеличении их концентрации или увеличении μ раствора (см. рис. 2а).

Комплексы Pd(II) и Pt(II) с $\text{H}_2\text{TMPyP}(4)^{4+}$ в водных растворах практически не димеризуются даже при высоких ионных силах, однако при иммобилизации в Nafion они ведут себя так же, как и комплексы с $\text{H}_2\text{TMMAPP}^{4+}$, образуя димеры. Компенсация положительных зарядов на периферии макроцикла при взаимодействии молекулы порфирина с Nafion приводит к уменьшению электростатического отталкивания молекул порфирина друг от друга, стимулируя протекание димеризации комплексов.

Максимумы полосы Core для металлопорфиринов в мономерной и димерной форме, полученные разложением полосы в спектре поглощения на две составляющие (см. рис. 3), а также максимумы Q-полос, в водном растворе и в Nafion (при иммобилизации из водного раствора в набухшую в воде мембрану), представлены в таблице 3.

Набухающая в воде мембрана Nafion состоит из трех различных областей: гидрофобной полимерной основы, гидрофильных водных кластеров и переходной области. Из табл. 3 видно, что для всех комплексов при иммобилизации в Nafion по сравнению с водным раствором наблюдается bathochromic сдвиг полос поглощения. Наличие такого сдвига указывает на локализацию комплексов в промежуточной области, в которой полярность окружения существенно ниже полярности воды.

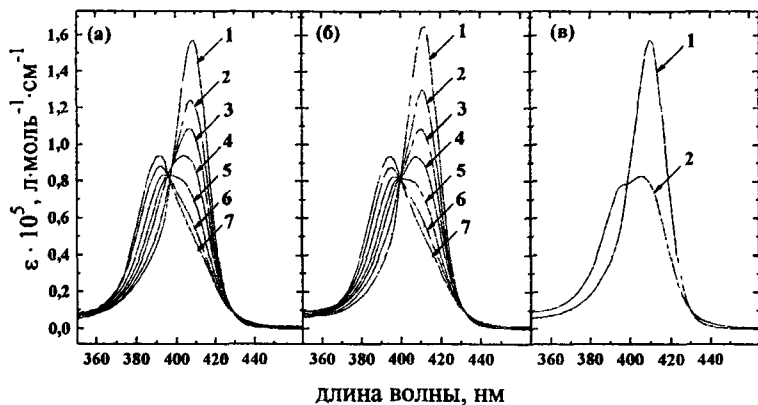


Рис. 2. Изменения в спектре поглощения PdTTMAPP⁴⁺: (а) при увеличении μ в водном растворе ($C_{MP} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ М; μ (М): 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.2, 5 – 0.3, 6 – 0.4, 7 – 0.5); (б) при увеличении концентрации порфирина в $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (60 : 40 % об.) (1 – без Nafion ($C_{MP} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ М); в присутствии Nafion – 0.25 % мас., C_{MP} (М): 2 – $1.28 \cdot 10^{-6}$, 3 – $3.2 \cdot 10^{-6}$, 4 – $8.0 \cdot 10^{-6}$, 5 – $2.0 \cdot 10^{-5}$, 6 – $5.0 \cdot 10^{-5}$, 7 – $1.25 \cdot 10^{-4}$); (в) при иммобилизации из водного раствора в мембрану Nafion (1 – водный раствор, $C_{MP} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, 2 – внутри Nafion (Na^+))

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные свойства катионных металлопорфиринов Pd(II), Pt(II) и Rh(III) в водном растворе и в Nafion (Na^+)

| Металлопорфирин | Водный раствор | | | Мембрана Nafion | | | | |
|---|----------------|----------|----------|-----------------|----------|----------|-----------------------------|---------------------------|
| | Поглощение, нм | | | Поглощение, нм | | | Испускание | |
| | Core (М) | Core (Д) | Q | Core (М) | Core (Д) | Q | $\lambda_{\text{фос}}$, нм | $\tau_{\text{фос}}$, мкс |
| RhTMPyP(4)(H_2O) ₂ ⁵⁺ | 424 | — | 533, 565 | 429 | — | 536, 566 | 676 | 200 |
| RhTTMAPP(H_2O) ₂ ⁵⁺ | 414 | — | 528, 562 | 418 | — | 530, 564 | 683 | 190 |
| PdTMPyP(4) ⁴⁺ | 417 | — | 527, 558 | 421 | 393 | 529, 561 | 669 | 550 |
| PtTMPyP(4) ⁴⁺ | 402 | — | 514, 546 | 407 | 385 | 517, 549 | 648 | 40 |
| PdTTMAPP ⁴⁺ | 409 | 391 | 523, 559 | 412 | 394 | 524, 560 | 666 | 600 |
| PtTTMAPP ⁴⁺ | 398 | 382 | 511, 540 | 401 | 384 | 513, 542 | 638 | 65 |

* $C_{MP} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $\mu = 0.2$ моль·л⁻¹.

Соотношение между количеством порфирина в димерной и мономерной форме при иммобилизации в мембрану Nafion зависит от ряда факторов. Во-первых, как и в случае раствора Nafion (см. рис. 2б), при увеличении количества введенного порфирина наблюдается и увеличение доли димера. Второй фактор – природа противоиона сульфогрупп мембраны Nafion. Увеличение его размера в ряду $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$, приводящее к уменьшению размеров кластеров и каналов, через которые диффундирует порфирин, вызывает уменьшение доли димера

(см. рисунок 3). Третьим фактором является среда, используемая для набухания мембраны. Имобилизация в мембрану, набухшую в метаноле, комплексов из раствора в метаноле приводит к значительно большей доле димера по сравнению с имобилизацией из водного раствора в мембрану, набухшую в воде.

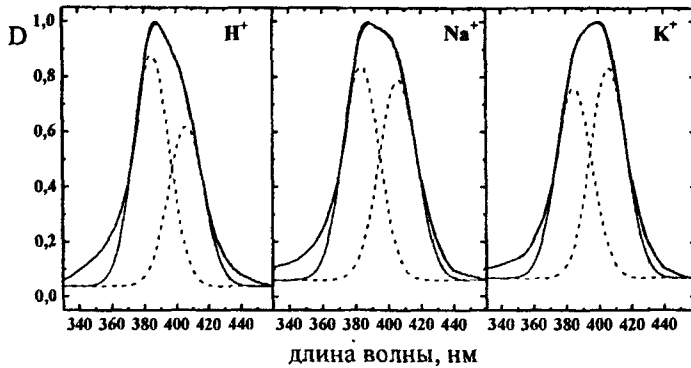


Рис. 3. Полоса Соре PtTMPyP(4)⁴⁺ в Nafion (толстая линия) и две составляющие (пунктирные линии); тонкая линия – сумма двух разложенных компонент.

При имобилизации металлопорфиринов в Nafion их спектры флуоресценции остаются практически неизменными по сравнению с водным раствором комплексов; наблюдается лишь небольшой батохромный сдвиг полосы флуоресценции, так же как и сдвиг полос поглощения вызванный уменьшением полярности среды. Имобилизация, однако, приводит к существенному увеличению времен жизни флуоресценции (см. табл. 3). Такой эффект полимерной матрицы, вероятно, вызван уменьшением эффективности безызлучательных процессов дезактивации триплетного состояния.

Необходимо отметить, что сигнал затухания флуоресценции всех имобилизованных металлопорфиринов является моноэкспоненциальным, хотя комплексы Pd(II) и Pt(II) всегда присутствуют в мембране Nafion в двух формах – мономерной и димерной. Это означает, что также как и в случае водных растворов комплексов, триплетное возбужденное состояние димера главным образом локализовано на одном хромофоре из-за того, что экситонное взаимодействие достаточно слабое. Поэтому, поведение возбужденного димера подобно поведению возбужденного мономера, а их времена жизни и квантовые выходы флуоресценции совпадают.

Люминесцентные сенсоры кислорода

Принцип работы люминесцентного сенсора основан на тушении кислородом флуоресценции люминофора, закрепленного на полимерном носителе. Материал, полученный имобилизацией в Nafion водорастворимых металлопорфиринов Pd(II), Pt(II) и Rh(III), является подходящим для изготовления люминесцентных сенсоров, сочетая в себе исключительную химическую и меха-

ническую стабильность, высокую проницаемость для кислорода Nafion, высокую фотохимическую стабильность и эффективно тушащуюся кислородом долгоживущую фосфоресценцию металлопорфиринов, а также легкость процесса иммобилизации. На рис. 4а представлено тушение фосфоресценции иммобилизованных комплексов кислородом в газовой фазе, на рис. 4б – в воде.

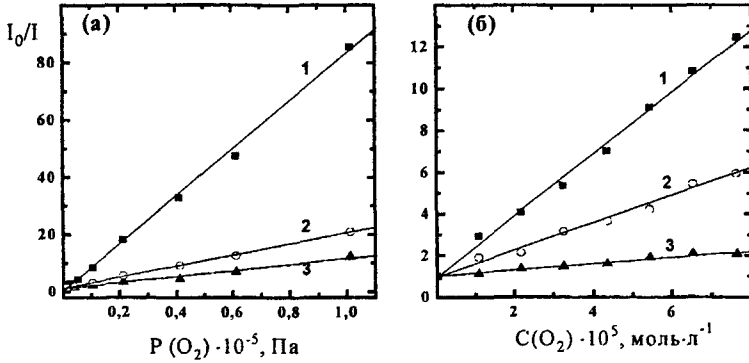


Рис. 4. Зависимости уменьшения интенсивности фосфоресценции металлопорфиринов в Nafion; (а) – от парциального давления кислорода в газовой фазе: 1 – PdТТМАРР⁴⁺; 2 – RhТТМАРР(H₂O)₂⁵⁺; 3 – PtТТМАРР⁴⁺; (б) – от концентрации растворенного кислорода в воде: 1 – PdТМРyP(4)⁴⁺; 2 – RhТМРyP(4)(H₂O)₂⁵⁺; 3 – PtТМРyP(4)⁴⁺

Как в газовой фазе, так и для погруженной в воду мембраны, осуществляется эффективное тушение фосфоресценции кислородом. Существенным достоинством сенсора, в отличие от большинства литературных аналогов, является линейность зависимости Штерна-Фольмера, что делает калибровку сенсора очень простой. В табл. 5 представлены основные характеристики сенсоров: константы Штерна-Фольмера в газовой фазе ($K_{SV(g)}$) и в воде ($K_{SV(w)}$), а также время отклика в газовой фазе (время, за которое интенсивность люминесценции изменяется на 95% при изменении концентрации кислорода от 0% до 100% ($t_{95}(Ar \rightarrow O_2)$) и от 100% до 0% ($t_{95}(O_2 \rightarrow Ar)$)).

Таблица 5. Характеристики люминесцентных сенсоров кислорода на основе металлопорфиринов Pd(II), Pt(II) и Rh(III), иммобилизованных в Nafion (Na⁺).

| Металлопорфирин | $K_{SV(g)} \cdot 10^5$, Па ⁻¹ | $K_{SV(w)} \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ | $t_{95}(Ar \rightarrow O_2)$, с | $t_{95}(O_2 \rightarrow Ar)$, с |
|---|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| PdТТМАРР ⁴⁺ | 79 | 49 | 5 | 300 |
| PdТМРyP(4) ⁴⁺ | 68 | 15 | 7 | 330 |
| RhТТМАРР(H ₂ O) ₂ ⁵⁺ | 19 | 8.5 | 21 | 330 |
| RhТМРyP(4)(H ₂ O) ₂ ⁵⁺ | 14 | 6.6 | 23 | 350 |
| PtТТМАРР ⁴⁺ | 11 | 6.0 | 25 | 370 |
| PtТМРyP(4) ⁴⁺ | 5.0 | 1.5 | 20 | 350 |

Значения бимолекулярных констант тушения $k_q = K_{SV}/\tau_0$ близки, в то время как величины констант Штерна-Фольмера значительно убывают в ряду комплексов $\text{Pd(II)} > \text{Rh(III)} > \text{Pt(II)}$ вследствие уменьшения времени жизни фосфоресценции в этом ряду. Несмотря на это, значения I_0/I при $P(\text{O}_2) = 1.013 \cdot 10^5$ Па для всех комплексов достаточно велики, что свидетельствует о высокой чувствительности сенсоров к кислороду. Времена отклика $t_{95}(\text{O}_2 \rightarrow \text{Ar})$ выше, чем $t_{95}(\text{Ar} \rightarrow \text{O}_2)$, что хорошо согласуется с литературными данными для других датчиков. Варьирование количества введенного комплекса в пределах $(5 \div 20) \cdot 10^{-7}$ моль на грамм сухой мембраны не влияет на характеристики сенсора, и только при более высоком его содержании наблюдается концентрационное тушение, поэтому концентрация порфирина в исходном растворе и время иммобилизации не требуют тщательного контроля. Высокая стабильность и воспроизводимость работы сенсора – необходимые требования к его применению на практике – иллюстрируется рис. 5.

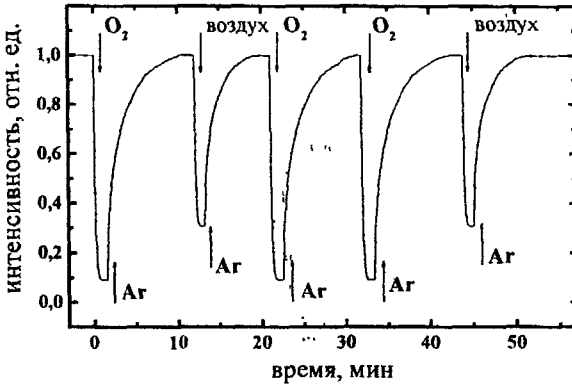
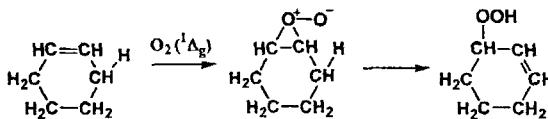


Рис. 5. Зависимость интенсивности фосфоресценции PtTTPAPP^{4+} в NaIopon от времени при чередующихся изменениях состава газовой фазы.

Фотосенсибилизированное окисление циклогексена

Возможность применения иммобилизованных металлопорфиринов для фотосенсибилизированного окисления органических субстратов была изучена на примере циклогексена. При облучении мембраны образующийся в ней $^1\Delta_g$ синглетный кислород реагирует с циклогексеном с образованием пероксида циклогексена-2 (ROOH):



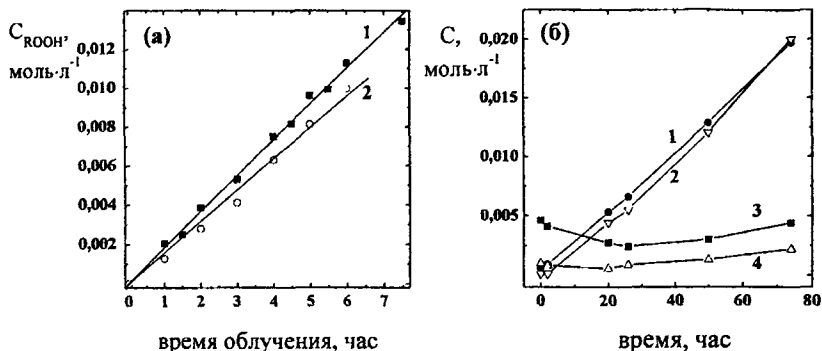
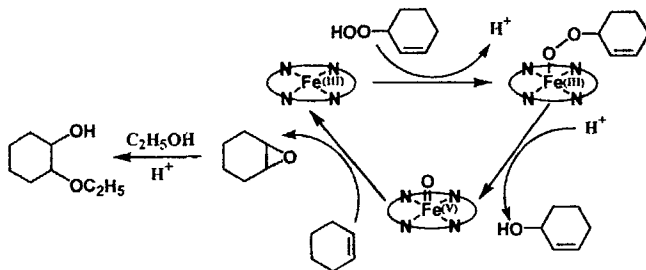


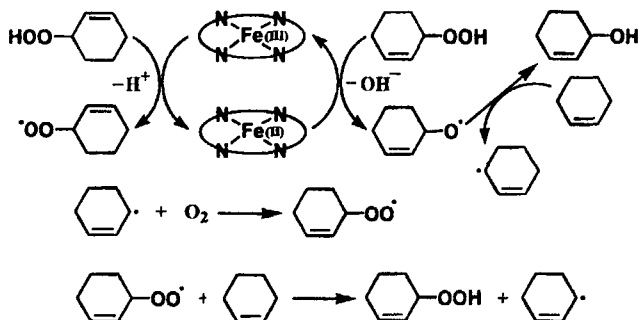
Рис. 6. Фотосенсибилизированное окисление циклогексена. (а) – световая стадия: 1 – PdTMPyP(4)⁴⁺, 2 – PtTMPyP(4)⁴⁺. (б) – темновая стадия: 1 – циклогексен-2-ол; 2 – этоксициклогексан-2-ол; 3 – гидропероксид циклогексена-2; 4 – циклогексен-2-он.

На рис. 6а представлены зависимости накопления ROOH при облучении иммобилизованных в Nafion комплексов Pd(II) и Pt(II) с H₂TMPyP(4)⁴⁺, с поправкой на долю поглощенного света. Рассчитанные из этих зависимостей квантовые выходы образования ROOR составили для PdTMPyP(4)⁴⁺ – 0.004, для PtTMPyP(4)⁴⁺ – 0.0035. Таким образом, только малая доля образовавшегося синглетного кислорода реагирует с циклогексеном, что, вероятно, обусловлено: во-первых, сравнительно низкой растворимостью субстрата в полимере (поэтому время, необходимое для диффузии реагентов, превышает время жизни синглетного кислорода), и, во-вторых, высокой энергией активации реакции циклогексена с синглетным кислородом. В действительности, при замене субстрата – циклогексена на 1-метилциклогексен квантовый выход образования гидропероксидов для PdTMPyP(4)⁴⁺ в качестве сенсбилизатора составил 0.060.

Образовавшийся на первой стадии ROOH в темновой стадии дает начало цепи превращений, катализируемых FeTDCPP⁺ в Nafion (H⁺). Как видно из рис. 6б, основными продуктами темновой реакции являются циклогексен-2-ол и этоксициклогексан-2-ол, образующиеся в эквивалентных количествах. В свою очередь, этоксициклогексан-2-ол образуется при раскрытии цикла 1,2-оксида циклогексана в кислой среде. Механизм каталитического действия FeTDCPP⁺, аналогичный каталитическому циклу цитохрома P-450, можно представить следующей схемой:



При осуществлении данного механизма на 1 моль ROOH образуется по 1 молю циклогексен-2-ола и этоксициклогексан-2-ола. Из рисунка 6б видно, что после 75 часов реакции происходит лишь незначительное уменьшение концентрации ROOH, в то время как концентрация продуктов увеличивается многократно. Таким образом, кроме первого механизма, при участии FeTDCPP⁺ осуществляется и другой – радикальный:



ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексов Pd(II) и Pt(II) с $\text{H}_2\text{TMPyP}(3)^{4+}$ и H_2TSPyP^+ . Показано, что все комплексы фосфоресцируют в дезаэрированных растворах при комнатной температуре. Установлено, что комплексы с H_2TSPyP^+ димеризуются в водных растворах, а комплексы с $\text{H}_2\text{TMPyP}(3)^{4+}$ остаются мономерными. Процесс димеризации комплексов Pd(II) и Pt(II) с H_2TSPyP^+ практически не влияет на их фосфоресцентные свойства.

2. Зарегистрированы спектры триплет-триплетного поглощения для комплексов Pd(II) и Pt(II) с $\text{H}_2\text{TMPyP}(4)^{4+}$, $\text{H}_2\text{TMPyP}(3)^{4+}$ и H_2TSPyP^+ . Значения Φ_T для комплексов Pt(II) и Pd(II) равны 1. Использование больших интенсивностей возбуждающего света приводит к дезактивации возбужденных димерных молекул вследствие протекания триплет-триплетной аннигиляции.

3. Фосфоресценция водорастворимых металлопорфиринов эффективно тушится галогенид-ионами за счет усиления интеркомбинационной конверсии из триплетного возбужденного состояния в основное под влиянием внешнего тяжелого атома. Определены константы скорости процесса тушения при различных ионных силах; показано, что процесс тушения в случае анионных комплексов осложняется их димеризацией.

4. Определены бимолекулярные константы скорости процесса тушения фосфоресценции металлопорфиринов молекулярным кислородом. Константы тушения близки к диффузионной константе (с учетом спин-статистического фактора) и не зависят от формы существования порфирина (мономер или димер). Механизмом тушения является обменно-резонансный перенос энергии с триплетного возбужденного состояния металлопорфирина на молекулярный кислород, причем первоначально заселяется ${}^1\Sigma_g^+$ состояние кислорода.

5. Химическим и люминесцентным методами определены квантовые выходы образования синглетного кислорода в водных растворах. Величина квантового выхода образования кислорода в $^1\Delta_g$ состоянии (Φ_Δ) для комплексов Pt(II) меньше, чем для соответствующих комплексов Pd(II) и Rh(III), что связано с увеличением под влиянием тяжелого атома вероятности запрещенного перехода из $^1\Sigma_g^+$ состояния кислорода в основное $^3\Sigma_g^-$ состояние. В случае не склонных к димеризации комплексов Pd(II) и Rh(III) значение Φ_Δ близко к 1, то есть квантовому выходу образования триплетного состояния. Показано, что протекание процесса димеризации уменьшает величину Φ_Δ .

6. Иммобилизация в Nafion катионных комплексов Pd(II) и Pt(II) приводит к их димеризации, в то время как комплексы Rh(III) остаются мономерными. Увеличение концентрации иммобилизованных комплексов, уменьшение размера противоиона в мембране и ее набухание в метаноле стимулирует протекание димеризации. Для всех комплексов иммобилизация слабо влияет на положение максимума полосы флуоресценции, однако приводит к существенному увеличению времени жизни флуоресценции.

7. На основе иммобилизованных в Nafion водорастворимых катионных порфиринов палладия (II), платины (II) и родия (III) предложены новые сенсоры кислорода, работающие как в газовой фазе, так и в водных растворах. Для них характерна простота изготовления и калибровки, высокая чувствительность и стабильность работы.

8. Окисление циклогексена синглетным кислородом, генерируемым при облучении иммобилизованных в Nafion металлопорфиринов, приводит к образованию гидропероксида циклогексена-2, который при участии катализатора может давать начало цепи дальнейших реакций, приводящих к образованию эквивалентных количеств циклогексен-2-ола и этоксициклогексан-2-ола.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Blinova I.A., Borisov S.M., Vasil'ev V.V. Triplet excited state properties of water-soluble platinum(II) and palladium(II) porphyrins//Book of abstracts of the XVIIIth International Conference on Photochemistry. – Warsaw, Poland, 1997. – P.88–89 (объем работы 0.125 п.л., авторский вклад 0.042 п.л.).
2. Vasil'ev V.V., Blinova I.A., Golovina I.V., Borisov S.M. Photochemistry of water-soluble porphyrins of platinum group metals//Abstracts of XVII IUPAC Symposium on Photochemistry. – Sitges, Spain, 1998. – P.213 (объем работы 0.062 п.л., авторский вклад 0.016 п.л.).
3. Vasil'ev V.V., Blinova I.A., Golovina I.V., Borisov S.M., Bartak D. Photochemical properties of water-soluble porphyrins of platinum group metals//Book of Abstracts of Twelfth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-12). – Berlin, Germany, 1998. – P.OT4 (объем работы 0.062 п.л., авторский вклад 0.012 п.л.).
4. Vasil'ev V.V., Blinova I.A., Golovina I.V., Borisov S.M., Bartak D. Coordination compounds of platinum group metals with water-soluble porphyrins – new photosensitizers//Book of Abstracts of XXXIII International Conference on Coordination Chemistry. – Florence, Italy, 1998. – P.324 (объем работы 0.062 п.л., авторский вклад 0.012 п.л.).
5. Vasil'ev V.V., Blinova I.A., Golovina I.V., Borisov S.M. Photophysics and photochemistry of water-soluble porphyrins of platinum group metals//Book of Abstracts of VIIIth International Conference on Spectroscopy and Chemistry of Porphyrins and Their Analogs. – Minsk, Belarus, 1998. – P.64 (объем работы 0.062 п.л., авторский вклад 0.016 п.л.).
6. Васильев В. В., Блинова И. А., Головина И. В., Борисов С. М. Фотофизические и фотохимические свойства водорастворимых порфириновых комплексов металлов платиновой группы//Журнал прикладной спектроскопии. – 1999. – Т.66. – № 4. – С.528–531 (объем работы 0.25 п.л., авторский вклад 0.063 п.л.).
7. Васильев В.В., Борисов С.М., Блинова И.А., Павленко Д.Ф., Извозчикова Е.А. Комплексы платиновых металлов и золота с водорастворимыми порфиринами – новое семейство фотосенсибилизаторов//Тез.докл. XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – Москва, 2001. – С.25 (объем работы 0.062 п.л., авторский вклад 0.012 п.л.).
8. Borisov S.M., Blinova I.A., Vasil'ev V.V. Water-soluble metalloporphyrins as photosensitizers of singlet oxygen formation in aqueous solutions//Book of abstracts of XX International Conference on Photochemistry. – Moscow, 2001. – P.204–205 (объем работы 0.125 п.л., авторский вклад 0.042 п.л.).
9. Борисов С.М., Васильев В.В. Генерация синглетного кислорода в водных растворах металлопорфиринов//Тез.докл. VII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Иваново, 2001. – С. 96–97 (объем работы 0.125 п.л., авторский вклад 0.062 п.л.).
10. Борисов С.М., Васильев В.В. Фотосенсибилизированное водорастворимыми металлопорфиринами образование синглетного кислорода//Журнал физической химии. – 2001. – Т.75. – № 11. – С.2048–2053 (объем работы 0.375 п.л., авторский вклад 0.188 п.л.).

11. Maldotti A., Andreotti L., Molinary A., Borisov S.M., Vasil'ev V.V. Photoinitiated catalysis in Nacion membranes containing Palladium (II) meso-tetrakis (N-methyl-4-pyridyl) porphyrin and Iron (III) meso-tetrakis (2,6-dichlorophenyl) porphyrin for O₂ – mediated oxidations of alkenes//Chemistry – A European Journal. – 2001. – V.7. – № 16. – P.3564–3571 (объем работы 0.5 п.л., авторский вклад 0.1 п.л.).

12. Vasil'ev V.V., Borisov S.M. Optical oxygen sensors based on phosphorescent water-soluble platinum metals porphyrins immobilized in perfluorinated ion-exchange membrane//Sensors and Actuators B. – 2002. – V.82. – № 3. – P.272–276 (объем работы 0.312 п.л., авторский вклад 0.156 п.л.).

13. Борисов С.М., Блинова И.А., Васильев В.В. Влияние процесса димеризации фотосенсибилизаторов – водорастворимых металлопорфиринов на эффективность образования синглетного кислорода//Химия высоких энергий. – 2002. – Т.36. – № 3. – С.232–236 (объем работы 0.312 п.л., авторский вклад 0.104 п.л.).

14. Васильев В.В., Борисов С.М., Чубарова Ю.О., Румянцева В.Д. Димеризация, агрегация и люминесцентные свойства комплексов палладия (II) и платины (II) с мезо-тетракис(4-карбоксифенил) порфирином//Журнал неорганической химии. – 2003. – Т.48. – № 3. – С.453–459 (объем работы 0.437 п.л., авторский вклад 0.109 п.л.).

15. Васильев В.В., Борисов С.М., Головина И.В. Люминесценция водорастворимых порфиринов родия (III)//Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т.95. – № 1. – С.35–40 (объем работы 0.375 п.л., авторский вклад 0.125 п.л.).

16. Vasil'ev V.V., Borisov S.M., Maldotti A., Molinari A. Spectral and photochemical properties of Pt(II), Pd(II) and Rh(II) cationic water-soluble porphyrins immobilized in ion-exchange membrane. Possible applications as oxygen sensors and photocatalysts//Труды IX международной конференции по химии порфиринов и их аналогов. – Суздаль, 2003. – С.287–289 (объем работы 0.187 п.л., авторский вклад 0.047 п.л.).

17. Васильев В.В., Борисов С.М., Шагина С.С., Лукьянова Е.М., Блинова И.А. Тушение фосфоресценции водорастворимых порфиринов металлов платиновой группы//Труды IX международной конференции по химии порфиринов и их аналогов. – Суздаль, 2003. – С.179–180 (объем работы 0.125 п.л., авторский вклад 0.025 п.л.).

Отпечатано в ООО «АкадемПринт»
Лицензия ПЛД № 69-294 заказ № 28
С-Пб. ул. Миллионная, 19 Тел. 315-11-41.
Подписано в печать 13.10.03.
Тираж 100 экз

2003-A

16334

16334