

ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛЫ**М. П. Самцов^{1*}, Д. С. Тарасов^{1,2}, Е. С. Воропай²**

УДК 535.37;547.97;577.3;543.426

¹ *Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко**Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь; e-mail: samtsov@bsu.by*² *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

(Поступила 7 июня 2023)

Исследованы спектрально-люминесцентные и фотофизические свойства индотрикарбоцианинового красителя с ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения и двумя заместителями — полиэтиленгликолями (ПЭГ) массой 300 Да (ПК1), и его аналога без ПЭГ (ПК2). Показано, что наличие объемных заместителей (ПЭГ300) в структуре красителя изменяет эффективность генерации синглетного кислорода. Установлено, что в этаноле для обоих красителей при изменении их концентрации в диапазоне $5 \cdot 10^{-8}$ — 10^{-5} М квантовый выход образования синглетного кислорода имеет постоянное значение $\gamma_{\Delta} = 0.031 \pm 0.005$ для ПК1 и 0.050 ± 0.008 для ПК2. В малополярном хлороформе для ПК2 при изменении концентрации в диапазоне 10^{-7} — 10^{-5} М наблюдается значительный рост γ_{Δ} от 0.022 ± 0.004 при $C_{кр} = 2.6 \cdot 10^{-7}$ М до 0.104 ± 0.016 при $C_{кр} = 5.8 \cdot 10^{-5}$ М, а для ПК1 с объемными заместителями квантовый выход γ_{Δ} имеет постоянное значение 0.032 ± 0.003 . Показано, что увеличение квантового выхода образования синглетного кислорода с концентрацией ПК2 в малополярном хлороформе вызвано ростом доли контактных ионных пар в растворе и проявлением эффекта тяжёлого атома, обусловленного анионом (Br^{-}). Показано, что присутствие двух цепочек ПЭГ300 в структуре катионного индотрикарбоцианинового красителя (~770 Да) препятствует отдалению противоиона от катиона красителя ПК1 в малополярном хлороформе, молекулы красителя находятся в форме контактных ионных пар при любой концентрации. Вследствие стерических препятствий взаимодействие хромофора с растворённым кислородом затруднено.

Ключевые слова: индотрикарбоцианиновые красители, полиэтиленгликоль, ионная пара, фотофизические свойства, синглетный кислород, концентрационные закономерности.

The spectral-luminescent and photophysical properties of an indotricarbocyanine dye with an ortho-phenylene bridge in the conjugation chain and two 300 Da polyethylene glycols (PEG) substituents (PD1) and its analogue without PEG (PD2) have been studied. It has been shown that the presence of bulk substituents (PEG300) in the dye structure changes the efficiency of singlet oxygen generation. It has been established that in ethanol for both dyes, when their concentration changes in the range from $5 \cdot 10^{-8}$ to 10^{-5} M, the quantum yield of the formation of singlet oxygen γ_{Δ} has a constant value and amounts to $\gamma_{\Delta} = 0.031 \pm 0.005$ for PD1 and $\gamma_{\Delta} = 0.050 \pm 0.008$ for PD2. In low-polarity chloroform for PD2 a significant increase in γ_{Δ} is observed with a change in concentration in the range of 10^{-7} — 10^{-5} M from $\gamma_{\Delta} = 0.022 \pm 0.004$ at $C_{dye} = 2.6 \cdot 10^{-7}$ M to $\gamma_{\Delta} = 0.104 \pm 0.016$ at $C_{dye} = 5.8 \cdot 10^{-5}$ M, and for PD1 with bulk substituents the quantum yield of singlet oxygen formation has a constant value $\gamma_{\Delta} = 0.032 \pm 0.003$. It has been shown that the increase in the quantum yield of the formation of singlet oxygen with a concentration of PC2 in low-polarity chloroform is due to an increase in the fraction of contact ion pairs in solution and the manifestation of the effect of the anion heavy atom (Br^{-}). It has been shown that the presence of two chains of PEG300 in the structure of a cationic indo-

GENERATION OF SINGLET OXYGEN BY AN INDOTRICARBOCYANINE DYE WITH BULK SUBSTITUENTS IN THE STRUCTURE OF THE MOLECULE**M. P. Samtsov^{1*}, D. S. Tarasov^{1,2}, E. S. Voropay²** (¹ *A. N. Sevchenko Institute for Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: samtsov@bsu.by;* ² *Belarusian State University, Minsk, Belarus*)

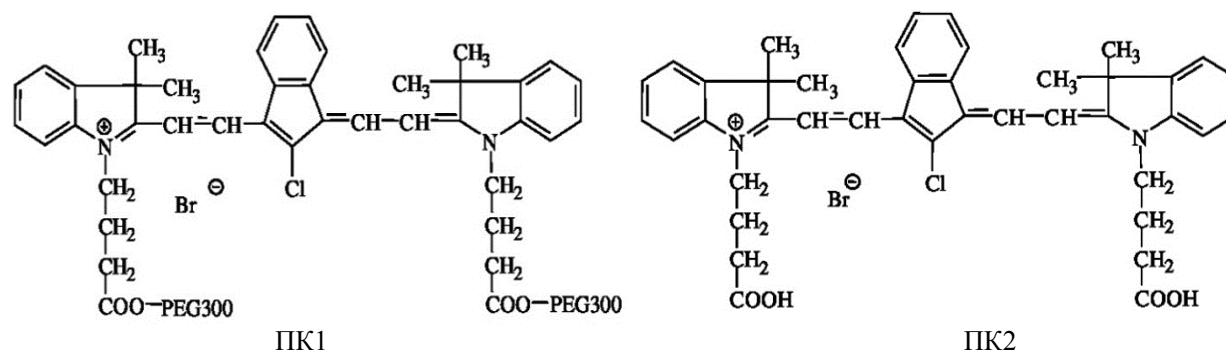
tricarboyanine dye (~770 Da) prevents the counterion from moving away from the dye cation PD1 in low-polarity chloroform, the dye molecules are in the form of contact ion pairs at any concentration, and due to steric hindrances it is difficult for the chromophore to interact with dissolved oxygen.

Keywords: *indotricarboyanine dyes, polyethylene glycol, ion pairs, photophysical properties, singlet oxygen, concentration regularities.*

Введение. В насыщенных воздухом растворах некоторая часть энергии возбуждения молекул полиметиновых красителей (ПК) расходуется на сенсibilизацию образования синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$). Процесс генерации $^1\text{O}_2$ является причиной фотодеструкции ПК [1, 2]. При этом эффективность ПК в качестве фотосенсibilизаторов (ФС) для фототерапии в определенной степени зависит от способности к генерации $^1\text{O}_2$ [3—7]. В связи с этим установление закономерностей образования $^1\text{O}_2$ молекулами в условиях, соответствующих биологическим тканям, представляется важным для выявления механизма фотоактивности новых соединений. Поскольку индотрикарбоцианиновые красители локализованы в раковых клетках в области с низкой диэлектрической проницаемостью [8, 9], то малополярные растворители представляются адекватной модельной средой. В таких растворителях свойства микроокружения молекул ПК наиболее соответствуют биотканям, что позволяет сопоставлять закономерности диссипации энергии электронного возбуждения в таких системах.

В работах [10—14] показано, что индотрикарбоцианиновый краситель с ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения и двумя полиэтиленгликолями (ПЭГ) на концевых группах при использовании в качестве ФС проявляет высокую эффективность повреждения раковых клеток, избирательность накопления и низкую токсичность. В данной работе приведены результаты исследований фотофизических свойств указанного соединения в органических растворителях различной полярности.

Эксперимент. В качестве объектов исследования выбраны ковалентно связанный с двумя цепочками ПЭГ300 индотрикарбоцианиновый краситель ПК1 с хлорзамещенным ортофениленовым мостиком в полиметиновой цепи сопряжения и его аналог — краситель ПК2 без заместителей ПЭГ, оба с анионом Br^- .



Чистота красителей определена и подтверждена на основании хромато-масс-спектрометрических измерений с помощью жидкостного хроматографа Agilent 1200 Rapid Resolution LC с масс-детектором Agilent 6410 Triple Quad и диодно-матричным детектором. В качестве растворителей использованы этанол, хлороформ и *o*-дихлорбензол (*o*-ДХБ), предварительно очищенные по стандартным методикам [15]. В ходе эксперимента для повышения концентрации анионов Br^- при постоянной концентрации красителя дополнительно вводилась растворимая в органике соль — тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ).

Флуоресцентные характеристики красителей зарегистрированы с помощью спектрофлуориметра Fluorolog (Horiba Scientific, США-Франция-Япония), электронные спектры поглощения — спектрофотометров PV 1251В (“Солар”, Беларусь) или MC 122 (Proscan, Германия). Измерения проведены при изменении концентрации красителей в диапазоне 10^{-8} — 10^{-3} М, использованы кюветы с толщиной образцов 50—0.13 мм. Поскольку люминесцентные характеристики ПК изменяются с температурой, образцы термостатировались.

Люминесценция синглетного кислорода в области 1270 нм зарегистрирована с помощью установки, созданной в лаборатории фотоники молекул Института физики НАН Беларуси [16]. Методика измерений описана в [17]. Квантовый выход образования синглетного кислорода (γ_Δ) определен от-

носительным методом. Эталонном служил 5,10,15,20-тетракис(4-N-метилпиридил)порфирин в этаноле ($\gamma_{\Delta} = 0.77 \pm 0.04$) [18], в хлороформе — тетрафенилпорфирин (ТФП) с $\gamma_{\Delta} = 0.74 \pm 0.05$. Для возбуждения использовано излучение полупроводникового лазера с $\lambda = 667$ нм. В процессе измерений определена длительность свечения синглетного кислорода при фотосенсибилизации эталонными и исследуемыми соединениями: для эталонных соединений 12 ± 1 мкс в этаноле и 248 ± 6 мкс в хлороформе.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что в диапазоне концентраций 10^{-8} — 10^{-5} М сохраняются форма спектра и положение максимума основной полосы поглощения. При этом спектры поглощения подчиняются закону Бугера–Ламберта–Бера, молярный коэффициент поглощения $\varepsilon > 10^5$ М $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (рис. 1, табл. 1). Спектры флуоресценции красителей в этаноле не зависят от длины волны возбуждения и сформированы одной полосой. Спектры возбуждения флуоресценции красителей совпадают по форме с их спектрами поглощения при регистрации в пределах полосы флуоресценции. Квантовый выход флуоресценции не зависит от концентрации раствора. Кинетика затухания флуоресценции исследуемых красителей аппроксимируется одной экспонентой, времена жизни приведены в табл. 1. Такие свойства красителей, с одной стороны, подтверждают чистоту соединений, а с другой — согласуются с представлениями о диссоциации молекул красителей в полярном растворителе [2, 19].

Т а б л и ц а 1. Фотофизические характеристики индотрикарбоцианиновых красителей

Растворитель	Краситель	$C_{кр}$, М	$\lambda_{погл}^{max}$, нм	$\Delta\lambda_{погл}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$, М $^{-1}$ ·см $^{-1}$	$\lambda_{фл}^{max}$, нм	τ , нс	$\Phi_{фл}$	γ_{Δ}
Этанол	НТС	10^{-8} — 10^{-5}	742	53	2.5	773	1.4	0.28	0.006
	ПК2	10^{-8} — 10^{-5}	724	50	2.6	755	0.9	0.21	0.050
	ПК1	10^{-8} — 10^{-6}	723	48	2.5	749	1.2	0.24	0.031
Хлороформ	ПК1	10^{-5}	732	50	2.1	763	1.6	0.23	0.032
	ПК1	10^{-7}	732	50	2.4	761	1.6	0.23	0.032
	ПК2	10^{-5}	780	93	1.4	763	1.5	—	0.104
						807	2.1		
ПК2	10^{-7}	736	95	1.5	763	1.5	—	0.022	
					807	2.1			
Дихлорбензол	ПК1	10^{-5}	738	46	1.9	764	1.8	0.37	—
	ПК1	10^{-7}	740	51	2.5	764	1.8	0.37	—
	ПК2	10^{-5}	792	87	1.6	768	1.6	—	—
						813	2.3		
ПК2	10^{-7}	796	56	1.8	768	1.6	—	—	
					813	2.3			

При изменении концентрации красителей ПК1 и ПК2 в этаноле в диапазоне $5 \cdot 10^{-8}$ — 10^{-5} М γ_{Δ} имеет постоянное значение: 0.031 ± 0.005 для ПК1 и 0.050 ± 0.008 для ПК2. Введение в этанольные растворы этих красителей дополнительной соли ТБАБ 10^{-2} М не приводит к изменению γ_{Δ} . Аналогично поведение в этаноле красителя НТС с незамещенной цепью [20], для него $\gamma_{\Delta} = 0.006 \pm 0.001$ не зависит от концентрации.

При переходе к малополярному хлороформу для красителя ПК2 наблюдается значительный рост γ_{Δ} при изменении концентрации раствора с $\gamma_{\Delta} = 0.022 \pm 0.004$ при $C_{кр} = 2.6 \cdot 10^{-7}$ М до $\gamma_{\Delta} = 0.104 \pm 0.016$ при $C_{кр} = 5.8 \cdot 10^{-5}$ М, т. е. в 4.7 раза (рис. 2). При этом длительность затухания фосфоресценции 1O_2 в указанном диапазоне изменения концентрации красителя 248 ± 6 мкс. Для красителя ПК1 при изменении концентрации зарегистрирована такая же длительность затухания фосфоресценции 1O_2 , а квантовый выход образования синглетного кислорода в пределах погрешности измерений имеет постоянное значение $\gamma_{\Delta} = 0.032 \pm 0.003$. Эффективность образования синглетного кислорода красителем ПК1 не изменяется при введении ТБАБ ($C_{ТБАБ} = 10^{-2}$ М), добавка которого смещает ионное равновесие в сторону увеличения в растворе доли контактных ионных пар красителя [21].

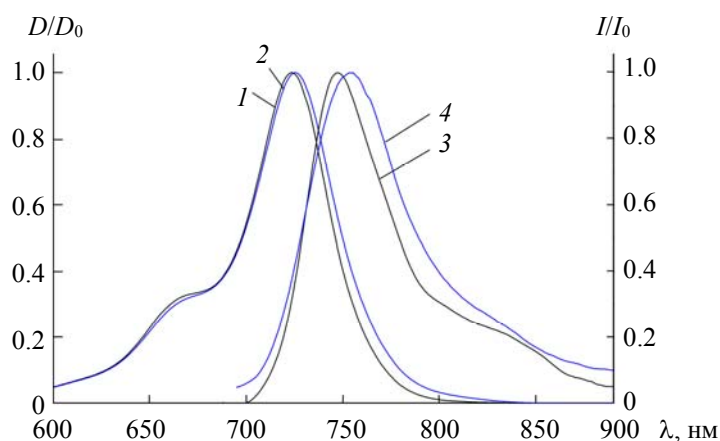


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) красителей ПК1 (1, 3) и ПК2 (2, 4) в этаноле (концентрация красителей $5.0 \cdot 10^{-6}$ М)

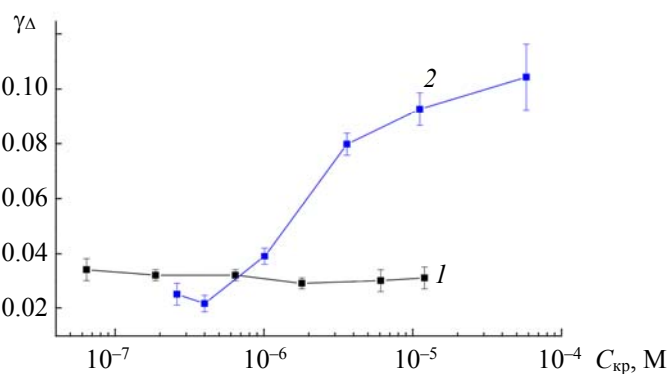


Рис. 2. Зависимости квантовых выходов генерации синглетного кислорода красителей ПК1 (1) и ПК2 (2) в хлороформе от концентрации красителя

Для красителя ПК1 в малополярном хлороформе в спектрах поглощения и флуоресценции не обнаруживаются признаков многокомпонентности. Вместе с тем с увеличением концентрации раствора от 10^{-8} до 10^{-5} М молярный коэффициент поглощения уменьшается от $2.6 \cdot 10^5$ до $2.2 \cdot 10^5$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 3, а). При этом не изменяются положение максимума и полуширина полосы поглощения, остаются постоянными форма и положение спектра флуоресценции при изменении длины волны возбуждения (рис. 4, а), квантовый выход $\phi_{\text{фл}} = 0.23$ и длительность затухания флуоресценции 1.6 нс. Кинетика затухания флуоресценции аппроксимируется одной экспонентой. Степень поляризации флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 650$ нм имеет постоянное значение 8.5 % при регистрации в пределах полосы флуоресценции. Форма спектра возбуждения флуоресценции не зависит от длины волны регистрации в пределах полосы флуоресценции и совпадает со спектром поглощения. Добавление ТБАБ (10^{-2} М) к растворам ПК1 в малополярном хлороформе приводит к снижению молярного коэффициента поглощения, как и при увеличении концентрации красителя (рис. 3 и рис. 4, а). В то же время квантовый выход и длительность флуоресценции, а также эффективность образования $^1\text{O}_2$ при введении ТБАБ не изменяются.

Для красителя ПК2 при переходе к малополярным растворителям (хлороформу или ДХБ) наблюдаются значительные изменения спектральных свойств. В спектре поглощения этого красителя в хлороформе проявляются две полосы с максимумами 780 и 736 нм. При этом с увеличением концентрации красителя возрастает вклад коротковолновой полосы в суммарный спектр поглощения и уменьшается в длинноволновую область (рис. 3, б). Изобестическая точка на $\lambda = 763$ нм указывает на присутствие в растворе ПК2 в хлороформе двух поглощающих центров. Введение дополнительной соли ТБАБ сопровождается уменьшением вклада полосы с максимумом при $\lambda = 780$ нм в спектр поглощения красителя ПК2 (рис. 4, б).

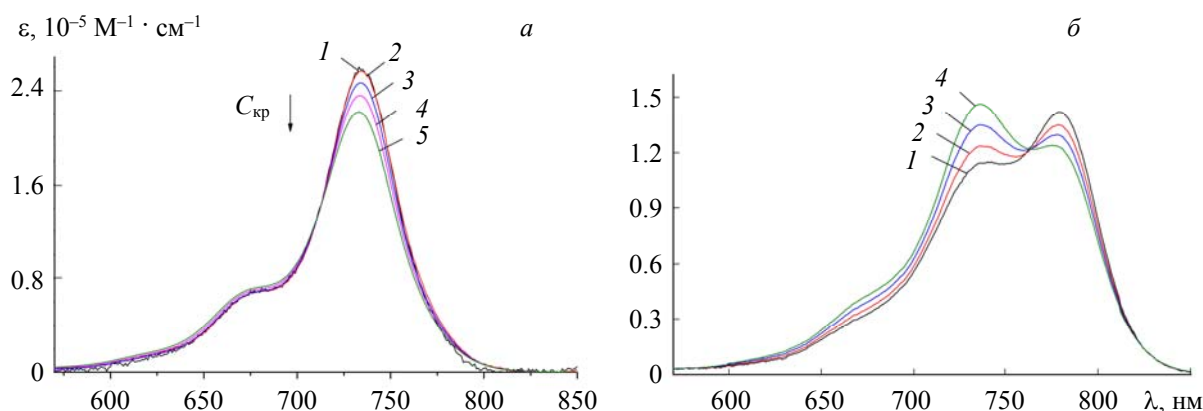


Рис. 3. Спектры поглощения ПК1 (а) и ПК2 (б) в хлороформе при изменении концентрации:
 а — $6.4 \cdot 10^{-8}$ (1), $1.9 \cdot 10^{-7}$ (2), $6.4 \cdot 10^{-7}$ (3), $1.8 \cdot 10^{-6}$ (4), $6.1 \cdot 10^{-6}$ М (5);
 б — $5.0 \cdot 10^{-7}$ (1), $2.0 \cdot 10^{-6}$ (2), $8.0 \cdot 10^{-6}$ (3), $4.7 \cdot 10^{-5}$ М (4)

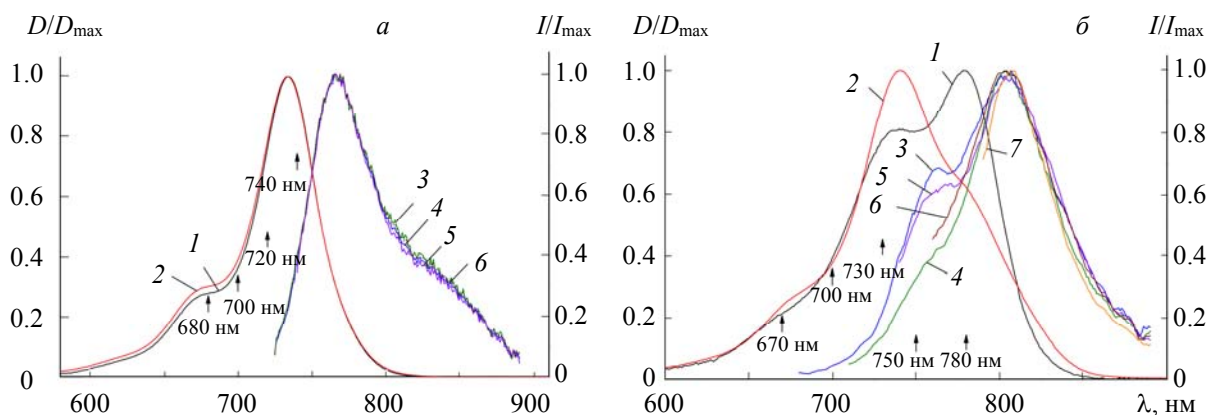


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения (без соли (1) и с солью ТБАБ, $C = 10^{-2}$ М (2)) и флуоресценции ПК1 ($5.4 \cdot 10^{-7}$ М) в хлороформе при возбуждении: а — $\lambda_{\text{возб}} = 680$ (3), 700 (4), 720 (5), 740 нм (6); б — $\lambda_{\text{возб}} = 670$ (3), 700 (4), 730 (5), 750 (6), 780 нм (7)

В спектре флуоресценции ПК2 в хлороформе присутствуют две полосы, соотношение которых зависит от длины волны возбуждающего излучения (рис. 5, б). При возбуждении в диапазоне 600—720 нм в спектре проявляются два максимума: $\lambda_1 = 766$ нм и $\lambda_2 = 805$ нм. Кинетики затухания флуоресценции при регистрации в этих максимумах существенно различаются. Так, при $\lambda_{\text{возб}} = 650$ нм кинетика затухания флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 740$ нм аппроксимируется одной экспонентой с длительностью 1.5 нс, а при $\lambda_{\text{рег}} = 810$ нм — двумя экспонентами с временами затухания 1.5 и 2.1 нс. В спектре возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 760$ нм проявляются полосы в коротковолновой области 300—500 нм, по форме и положению близкие к спектру поглощения красителя, и одна полоса с максимумом при 735 нм. При регистрации на длинноволновом крае спектра флуоресценции проявляется еще одна интенсивная полоса, положение которой совпадает с наиболее длинноволновой полосой в спектре поглощения. Аналогичные изменения фотофизических свойств красителей с концентрацией растворов наблюдаются в другом малополярном растворителе — *o*-ДХБ (табл. 1). В целом, спектры поглощения и флуоресценции для обоих красителей в ДХБ смещены в длинноволновую область по сравнению с хлороформом. При этом характерные признаки двухкомпонентности наблюдаются только для красителя ПК2.

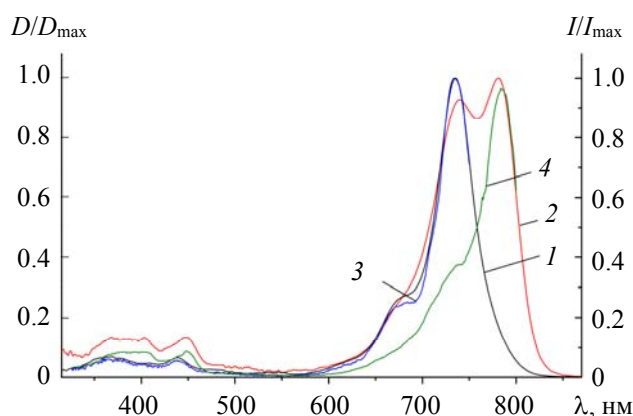


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения ПК1 (1) и ПК2 (2) в хлороформе; спектры возбуждения флуоресценции ПК2 в хлороформе при $\lambda_{\text{рег}} = 760$ (3) и 810 нм (4)

В поляризационном спектре по мере изменения длины волны регистрации обнаруживаются два участка с практически постоянной степенью поляризации: 15.5—16.2 % в диапазоне 750—770 нм, 10.2—10.5 % в интервале 800—830 нм (рис. 6). С учетом того что измерения степени поляризации проводились при 18 °С в жидких растворах и ее значения в таких условиях определяются соотношением между временем жизни молекул красителя в возбужденном состоянии и временем вращательной релаксации, т. е. вязкостью раствора, полученные данные согласуются с присутствием в растворе двух излучающих компонент. При этом длительность затухания флуоресценции коротковолновой компоненты $\tau = 1.6$ нс (одноэкспоненциальная кинетика затухания флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 750$ нм), длинноволновой — $\tau = 2.3$ нс (двухэкспоненциальная кинетика затухания флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 810$ нм с временами 1.6 и 2.3 нс). После введения дополнительной соли ТБАБ в спектре флуоресценции проявляется только более коротковолновая компонента и степень поляризации имеет постоянное значение при изменении длины волны регистрации (рис. 6).

Приведенные спектрально-люминесцентные данные свидетельствуют о присутствии в растворе красителя ПК2 в малополярных хлороформе и *o*-ДХБ двух поглощающих и флуоресцирующих центров, которые могут быть отнесены к различным ионным формам красителя [22—25]: контактные ионные пары и свободные ионы.

Изменения спектрально-люминесцентных свойств ПК2 в малополярных хлороформе и *o*-ДХБ связаны с состоянием равновесия его ионных форм в растворе. Так как введение дополнительной соли или увеличение концентрации красителя приводит к увеличению доли контактных ионных пар, то коротковолновую компоненту в спектрах поглощения и флуоресценции ПК2 можно отнести на счет молекул красителя, присутствующих в растворе в форме контактных ионных пар, а более длинноволновую — к свободным ионам. Несомненным свидетельством такой интерпретации являются поляризационные спектры ПК2 в ДХБ, зарегистрированные на $\lambda = 764$ и 812 нм (рис. 7). Наблюдается корреляция между положением экстремумов в поляризационных спектрах и спектрах поглощения. Близкая форма поляризационных спектров при наличии сдвигов в положении экстремумов свидетельствует о близости положения уровней энергии, а также одинаковой симметрии испускающих центров. Это можно считать подтверждением равновесного распределения двух типов ионных пар ПК2 в малополярных растворителях. Особенно отчетливо уменьшение анизотропии флуоресценции проявляется при возбуждении на длинноволновом крае основной полосы поглощения, когда повышается селективность возбуждения свободных ионов.

Увеличение квантового выхода генерации синглетного кислорода для ПК2 в малополярных растворах с ростом концентрации красителя коррелирует с ростом доли его молекул в форме контактных ионных пар. Аналогично установленному ранее для красителя НТС с анионом Γ^- [20] имеет место концентрационное увеличение квантового выхода генерации синглетного кислорода из-за роста выхода молекул в триплетное состояние вследствие эффекта тяжелого атома, в качестве которого в данном случае выступает бром-анион красителя [26—28].

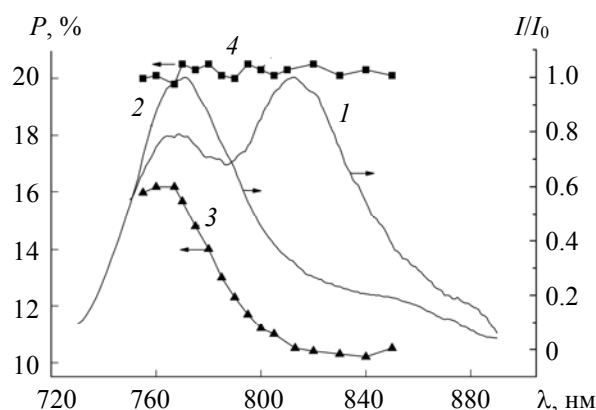


Рис. 6. Нормированные спектры флуоресценции (1, 2) и поляризационные спектры (3, 4) красителя ПК2 в ДХБ (1, 3) и при введении в раствор соли ТБАБ (10^{-6} М) (2, 4); $\lambda_{\text{возб}} = 720$ нм

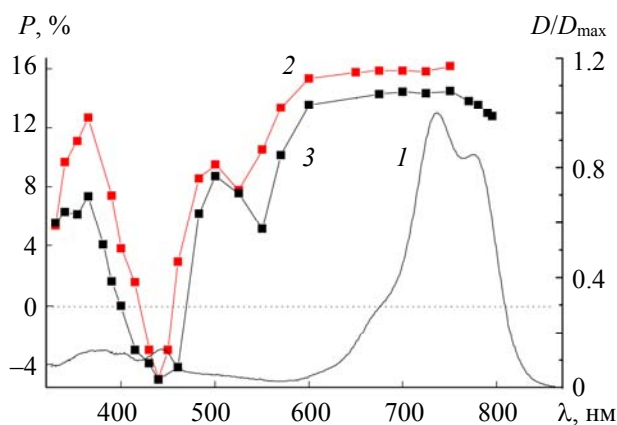


Рис. 7. Спектр поглощения (1) и поляризационные спектры ПК2 в ДХБ при $\lambda_{\text{рег}} = 764$ (2) и 812 нм (3) при 14 °С

Учитывая слабую зависимость спектрально-люминесцентных характеристик красителя ПК1 в малополярном хлороформе от его концентрации и при введении соли ТБАБ, а также их близость со спектрально-люминесцентными характеристиками контактных ионных пар красителя ПК2, можно заключить, что краситель ПК1 в малополярном хлороформе находится преимущественно в форме контактных ионных пар. Молекулярный вес заместителей из двух цепочек ПЭГ сопоставим с весом основы красителя ПК1. В работах [29—34] изучено влияние конфигурации ПЭГ на взаимодействие различных молекул. Так, в [34] показана возможность обволакивания полиэтиленгликолями отдельных молекул. Именно этим свойством ПЭГ можно объяснить присутствие молекул ПК1 в малополярных растворителях в форме исключительно контактных ионных пар, которое свидетельствует о расположении катиона красителя и аниона в одной пространственной ячейке. Значительное различие квантовых выходов генерации синглетного кислорода ПК1 и ПК2 в условиях, когда оба красителя находятся преимущественно в форме контактных ионных пар (не менее чем в 2.5 раза), вероятно, обусловлено наличием двух ПЭГ300 на концевых группах у ПК1, которое снижает вероятность столкновения хромофора молекул с растворенным кислородом, что препятствует сенсibilизации образования $^1\text{O}_2$.

Заключение. Проведенные исследования спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств индотрикарбодиазиринных красителей показали для красителя ПК2 в малополярном хлороформе значительный рост квантового выхода образования синглетного кислорода γ_{Δ} при изменении концентрации в диапазоне 10^{-7} — 10^{-5} М: от $\gamma_{\Delta} = 0.022 \pm 0.004$ при $C_{\text{кр}} = 2.6 \cdot 10^{-7}$ М до $\gamma_{\Delta} = 0.104 \pm 0.016$ при $C_{\text{кр}} = 5.8 \cdot 10^{-5}$ М, а для ПК1 с объемными заместителями постоянное значение $\gamma_{\Delta} = 0.032 \pm 0.003$.

Увеличение квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода ПК2 в малополярном хлороформе обусловлено ростом доли контактных ионных пар в растворе с концентрацией и проявлением эффекта тяжелого атома аниона. Показано, что присутствие двух цепочек полиэтиленгликолей с молекулярной массой 300 Да в структуре катионного индотрикарбоцианинового красителя препятствует отдалению противоиона от катиона красителя ПК1 в малополярном хлороформе, молекулы красителя находятся в форме контактных ионных пар в исследуемом диапазоне концентраций. Наличие объемных заместителей вследствие стерических препятствий затрудняет взаимодействие хромофора красителя с растворенным кислородом.

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук А. С. Сташевскому, канд. физ.-мат. наук В. А. Галиевскому и д-ру физ.-мат. наук, проф. Б. М. Джагарову (Институт физики НАН Беларуси) за консультацию и помощь в проведении экспериментов с синглетным кислородом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договоры Ф22УЗБ-044 от 04.05.2022 и Ф22МВ-014 от 04.05.2022) и государственных программ научных исследований (задание 3.03 ГПНИ “Конвергенция-2025”, задание 1.6 ГПНИ “Фотоника и электроника для инноваций”).

- [1] **Е. С. Воропай, М. П. Самцов.** Журн. прикл. спект., **65**, № 2 (1995) 218—228 [E. S. Voropai, M. P. Samtsov. J. Appl. Spectr., **65** (1995) 369—377, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02606495>]
- [2] **М. П. Самцов, С. А. Тихомиров, Л. С. Ляшенко, Д. С. Тарасов, О. В. Буганов, В. А. Галиевский, А. С. Сташевский, Е. С. Воропай.** Журн. прикл. спект., **80**, № 2 (2013) 177—182 [M. P. Samtsov, S. A. Tikhomirov, L. S. Lyashenka, D. S. Tarasau, O. V. Buganov, V. A. Galievsky, A. S. Stasheuski, E. S. Voropay. J. Appl. Spectr., **80** (2013) 170—175]
- [3] **М. П. Самцов, Е. С. Воропай, К. Н. Каплевский, Д. Г. Мельников, Л. С. Ляшенко, Ю. П. Истомин.** Журн. прикл. спект., **76**, № 4 (2009) 576—582 [M. P. Samtsov, E. S. Voropay, K. N. Kaplevsky, D. G. Melnikau, L. S. Lyashenko, Yu. P. Istomin. J. Appl. Spectr., **76** (2009) 547—553]
- [4] **А. А. Ishchenko, А. Т. Syniugina.** Theor. Exp. Chem., **58** (2023) 373—401, doi: [10.1007/s11237-023-09754-9](https://doi.org/10.1007/s11237-023-09754-9)
- [5] **D. M. Dereje, C. Pontremoli, M. J. Moran Plata, S. Visentin, N. Barbero.** Photochem. Photobiol. Sci., **21** (2022) 397—419, doi: [10.1007/s43630-022-00175-6](https://doi.org/10.1007/s43630-022-00175-6)
- [6] **N. Lange, W. Szlasa, J. Saczko, A. Chwilkowska.** Pharmaceutics, **13** (2021) 818, doi: [10.3390/pharmaceutics13060818](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13060818)
- [7] **S. Kwiatkowski, B. Knap, D. Przystupski, J. Saczko, E. Kędzierska, K. Knap-Czop, J. Kotlińska, O. Michel, K. Kotowski, J. Kulbacka.** Biomed. Pharm., **106** (2018) 1098—1107, doi: [10.1016/j.biopha.2018.07.049](https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.07.049)
- [8] **Е. С. Воропай, М. П. Самцов, К. Н. Каплевский, А. А. Луговский.** Журн. прикл. спект., **71** (2004) 166—172 [E. S. Voropai, M. P. Samtsov, K. N. Kaplevskii, A. A. Lugovskii, E. N. Alexandrova. J. Appl. Spectr., **71** (2004) 180—186]
- [9] **М. П. Самцов, Е. С. Воропай, Д. Г. Мельников, Л. С. Ляшенко, А. А. Луговский, Ю. П. Истомин.** Журн. прикл. спект., **77**, № 3 (2010) 438—444 [M. P. Samtsov, E. S. Voropai, D. G. Mel'nikov, L. S. Lyashenko, A. A. Lugovskii, Yu. P. Istomin. J. Appl. Spectr., **77** (2010) 406—412]
- [10] **А. А. Lugovski, M. P. Samtsov, K. N. Kaplevsky, D. S. Tarasau, E. S. Voropay, P. T. Petrov, Yu. P. Istomin.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **316** (2016) 31—36, doi: [10.1016/j.jphotochem.2015.10.008](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.10.008)
- [11] **М. П. Самцов, Д. С. Тарасов, А. С. Горященко, Н. И. Казачкина, В. В. Жердева, А. П. Савицкий, И. Г. Меерович.** Журн. Бел. гос. ун-та. Физика, № 1 (2018) 33—40
- [12] **М. П. Самцов, Д. С. Тарасов, Е. С. Воропай, Л. С. Ляшенко, П. Т. Петров, В. М. Насек, А. О. Савин, Р. Д. Зильберман.** Журн. Бел. гос. ун-та. Физика, № 1 (2019) 19—26
- [13] **Н. В. Белько, М. П. Самцов, Д. С. Тарасов.** Журн. Бел. гос. ун-та. Физика, № 3 (2020) 17—23
- [14] **Д. С. Тарасов, М. П. Самцов, Н. Н. Красноперов.** Журн. Бел. гос. ун-та. Физика, № 2 (2022) 4—11
- [15] **А. Гордон, Р. Форд.** Спутник химика, Москва, Мир (1976)
- [16] **А. С. Сташевский, В. А. Галиевский, Б. М. Джагаров.** Приборы и методы измерений, **2**, № 1 (2011) 25
- [17] **К. Н. Каплевский, М. П. Самцов, А. С. Сташевский, В. А. Галиевский, Д. С. Тарасов, Е. С. Воропай.** Вестн. БГУ. Сер.1: Физ. Мат. Информ., № 2 (2012) 7—11

- [18] P. K. Frederiksen, S. P. McIlroy, C. B. Nielsen, L. Nikolajsen, E. Skovsen, M. Jørgensen, K. V. Mikkelsen, P. R. Ogilby. *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 255—269, doi: 10.1021/ja0452020
- [19] М. П. Самцов, Е. С. Воропай, К. Н. Каплевский, Д. Г. Мельников. *Журн. прикл. спект.*, **75**, № 5 (2008) 684—693 [M. P. Samtsov, E. S. Voropai, K. N. Kaplevskii, D. G. Mel'nikov. *J. Appl. Spectr.*, **75** (2008) 692—699]
- [20] М. П. Самцов, Д. С. Тарасов, А. С. Сташевский, К. Н. Каплевский, Е. С. Воропай. *Журн. прикл. спект.*, **81**, № 2 (2014) 219—227 [M. P. Samtsov, D. S. Tarasau, A. S. Stasheuski, K. N. Kaplevsky, E. S. Voropay. *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 214—221]
- [21] Е. С. Воропай, М. П. Самцов, К. Н. Каплевский. *Журн. прикл. спект.*, **70** (2003) 635—641 [E. S. Voropai, M. P. Samtsov, K. N. Kaplevskii. *J. Appl. Spectr.*, **70** (2003) 721—728]
- [22] T. Welton, C. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Weinheim, John Wiley & Sons (2011)
- [23] I. R. Gould, R. H. Young, R. E. Moody, S. J. Farid. *Phys. Chem.*, **95**, N 5 (1991) 2068—2080, doi: 10.1021/j100158a031
- [24] X. Yang, A. Zaitsev, B. Sauerwein, S. Murphy, G. B. Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, N 2 (1992) 793—794, doi: 10.1021/ja00028a075
- [25] Y. Marcus, G. Hefter. *Chem. Rev.*, **106**, N 11 (2006) 4585—4621, doi: 10.1021/cr040087x
- [26] A. S. Tatikolov, L. A. Shvedova, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, V. A. Kuzmin. *Chem. Phys. Lett.*, **190**, N 3-4 (1992) 291—297, doi: 10.1016/0009-2614(92)85341-7
- [27] A. V. Odinkov, M. V. Bazilevskii, N. Kh. Petrov, A. K. Chibisov, M. V. Alfimov. *High Energy Chemistry*, **44** (2010) 376—382, doi: 10.1134/S0018143910050048
- [28] В. А. Кузьмин, А. П. Дарманян, В. И. Широкова, М. А. Альперович, И. И. Левкоев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **3** (1978) 581—586
- [29] N. Derkaoui, S. Said, Y. Grohens, R. Olier, M. Privat. *J. Colloid and Interface Sci.*, **305** (2007) 330—338, doi: 10.1016/j.jcis.2006.10.008
- [30] B. Heymann, H. Grubmüller. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, N 5-6 (1999) 425—432, doi: 10.1016/S0009-2614(99)00531-X
- [31] Y. Hu, J. Xie, Y. W. Tong, C. H. Wang. *J. Control. Rel.*, **118**, N 1 (2007) 7—17, doi: 10.1016/j.jconrel.2006.11.028
- [32] M. T. Peracchia, C. Vauthier, C. Passirani, P. Couvreur, D. Labarre. *Life Sci.*, **61**, N 7 (1997) 749—761, doi: 10.1016/S0024-3205(97)00539-0
- [33] S. D. Li, L. Huang. *J. Control. Rel.*, **145**, N 3 (2010) 178—181, doi: 10.1016%2Fj.jconrel.2010.03.016
- [34] Y. Guo, H. Yuan, W. L. Rice, A. T. Kumar, C. J. Goergen, K. Jokivarsi, L. Josephson. *Am. Chem. Soc.*, **134**, N 47 (2012) 19338—19341, doi: 10.1021/ja309085b