

УДК 535.37:544.14.141

## ДЕЗАКТИВАЦИЯ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

© 2024 г. А. С. Старухин<sup>1\*</sup>, А. Ю. Ильин<sup>1</sup>, Т. А. Павич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

\*e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Выполнены измерения времени жизни фосфоресценции при селективном возбуждении в полосы поглощения металлопорфиринов и атмосферной концентрации молекулярного кислорода в растворе при температуре 293 К. Продемонстрировано, что скорость дезактивации триплетных состояний зависит от полярности используемых растворителей, а также от длины волны возбуждающего света.

**Ключевые слова:** порфирины с ионами Pd(II) и Pt(II), времена жизни триплетных состояний в растворителях различной полярности, лазерный фотолиз, зависимость времени жизни от длины волны фотовозбуждения

DOI: 10.31857/S0367676524060136, EDN: PGXGHB

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения с порфириновыми макроциклами широко используются в различных областях науки, техники и медицины. Указанные молекулярные системы применяются для создания эффективных фотопреобразователей и элементов электронных устройств [1, 2]. Порфириновые макроциклы являются высокоэффективными фотосенсибилизаторами и широко применяются в фотодинамической и антимикробной терапии [3–5].

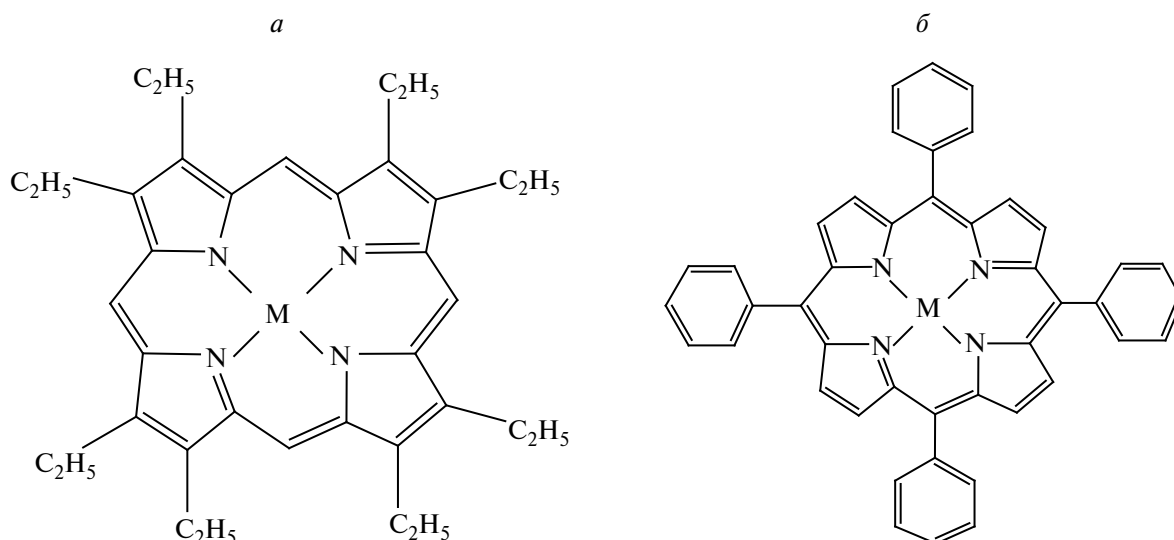
При фотовозбуждении порфириновых хромофоров происходит переход молекул в возбужденные синглетные состояния и затем после быстрой релаксации молекулы переходят в основное триплетное состояние. Эффективное заселение основного триплетного состояния обусловлено эффектом спин-орбитального взаимодействия (СОВ) [6]. Влияние СОВ на фотофизические параметры металлопорфиринов были выполнены для обескислороженных растворов при комнатной температуре, а также при низкой температуре [7]. При использовании методик лазерного фотолиза [8] были выполнены измерения времен жизни триплетных состояний набора порфиринов и их металлокомплексов в присутствии молекулярного кислорода [9, 10]. Для металлопорфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) в нескольких растворителях были выполнены прямые измерения времени дезактивации триплетных состояний при атмосферной концентрации молекулярного кислорода [11]. Было показано, что полученные результаты плохо коррелируют с результатами [9, 10] для подобных соединений.

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию зависимости времен жизни фосфоресценции для металлопорфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) от полярности растворителей, а также от длины волны фотовозбуждения при 293 К. Полученные результаты сопоставлены со всей совокупностью фотофизических характеристик триплетных состояний для аналогичных соединений при использовании методик лазерного фотолиза.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Структурные формулы исследованных соединений приведены на рис. 1а и 1б. Для 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (М-ОЕР) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (М-ТФР) зарегистрированы спектральные и фотофизические параметры. Перечисленные выше соединения были приготовлены по модифицированным методикам [12, 13]. Синтезированные соединения были тщательно очищены хроматографическими методами. Структуры указанных соединений были подтверждены современными методами масс- и ЯМР-спектроскопии и результатами различных спектральных измерений.

Для растворов исследованных соединений были измерены спектры поглощения, спектры флуоресценции и фосфоресценции. В растворах толуола (ТОЛ), дихлорметана (ДХМ), циклогексана (ЦГ) и диметилсульфоксида (ДМСО) были измерены времена жизни фосфоресценции для указанных металлокомплексов. Выбор именно этих органических



**Рис. 1.** Структурные формулы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (а) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (б), где М = Pd- и Pt-.

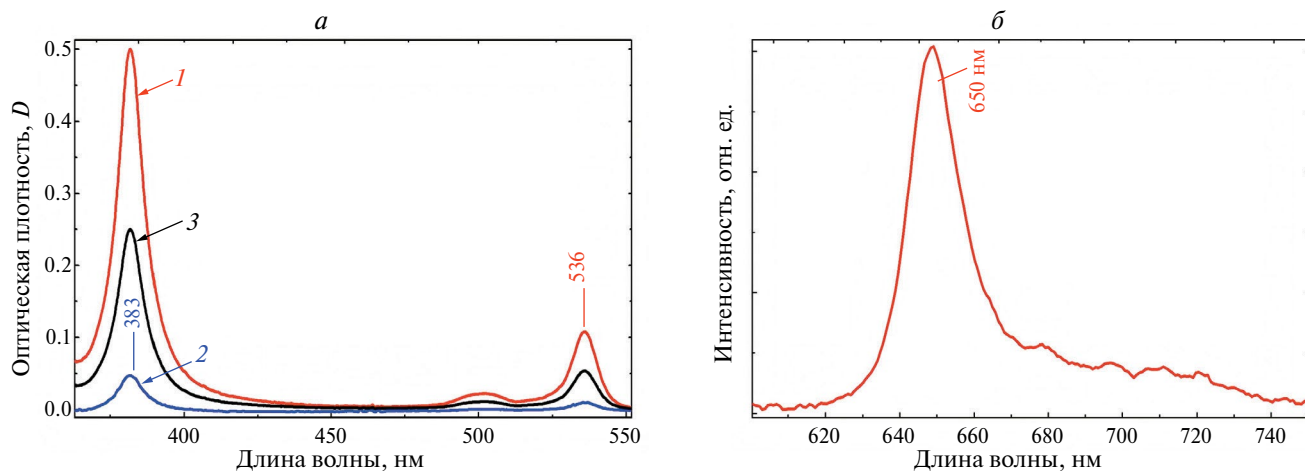
растворителей обусловлен широким варьированием дипольных моментов в ряду от ЦГ до ДМСО. Все исследования проводились при комнатной температуре. Спектры поглощения были измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием 1 см кварцевых кювет.

Регистрация спектров флуоресценции, фосфоресценции и спектров возбуждения флуоресценции исследованных соединений была выполнена на спектрофлуориметре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США. Для фотовозбуждения образцов использовалось непрерывное излучение ксеноновой лампы Ushio UXL-450SO мощностью 450 W, проходящее через двойной монохроматор 180DF. Все спектры были измерены для разбавленных растворов исследованных соединений во избежание концентрационных эффектов. Оптическая плотность на длине волны возбуждения варьировалась в полосах поглощения от 0.05 до 0.5 для образцов в ТОЛ, ДХМ, ЦГ и ДМСО (Fluka, spectroscopic grade или дополнительно очищенных растворителей ХЧ для анализа). Регистрация спектральных данных проводилась при комнатной температуре в стандартной 90-градусной геометрии «возбуждение-регистрация» и использовании кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см. Спектры были скорректированы на изменения интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица).

Прямые измерения длительности фосфоресценции при комнатной температуре и атмосферной концентрации кислорода возможны только для металлопорфиринов с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II). Для таких соединений при комнатной температуре в растворах регистрируется фосфоресценция, тогда как флуоресценция имеет низкие значения квантовых

выходов 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 [14]. Для данных соединений выполнить измерения времени жизни триплетного состояния возможно только при использовании методик лазерного фотолиза [8, 9].

Прямые измерения кинетики затухания фосфоресценции для металлопорфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) были выполнены с использованием лабораторной установки, созданной на базе монохроматора МДР-3. Растворы помещались в кварцевые кюветы размером 1x1 см, которые фиксировались в держателе кювет CVH100 фирмы THORLABS. Для возбуждения фосфоресценции образцов было применено излучение лазера на растворах органических красителей с перестройкой излучения в области от 380 до 600 нм с полушириной линии возбуждения 0.2 нм. Излучение третьей гармоники лазера LQ629 (длина волны 355 нм; энергия в импульсе до 30 мДж) с частотой следования импульсов до 100 Гц использовалось для возбуждения лазера на красителях. Фосфоресценция регистрировалась в спектральной области 600–800 нм с помощью ФЭУ R-928 фирмы Hamamatsu. Сигнал с ФЭУ подавался на вход двухканального цифрового осциллографа BORDO-B421 (полоса пропускания 150 МГц), который был сопряжен с компьютером. В указанных выше кинетических экспериментах оптическая плотность на длине волны возбуждения варьировалась в полосах поглощения от 0.05 до 0,5 для исследуемых образцов. Для регистрации сигналов фосфоресценции использовалось сопротивление нагрузки в 50 Ом и временное разрешение установки было не хуже 30 нс.



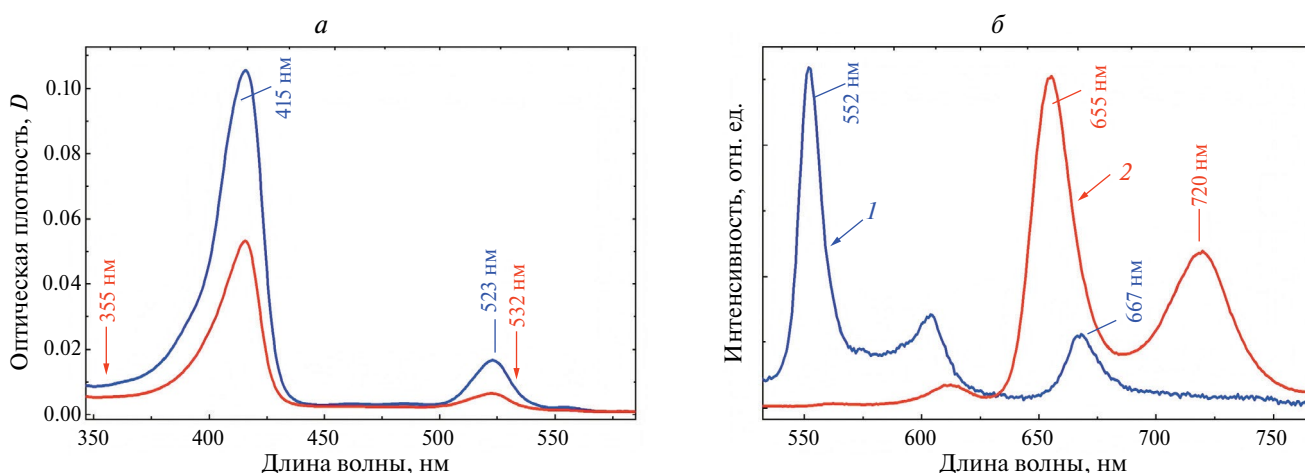
**Рис. 2.** Спектры поглощения для Pt-OEP в ТОЛ при различных оптических плотностях растворов (а) и спектр флуоресценции Pt-OEP в ТОЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 382$  нм) (б) при атмосферной концентрации кислорода и 293 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для комплексов ОЕР и ТРР с ионами Pd(II) и Pt(II) зарегистрированы спектры поглощения, флуоресценции, фосфоресценции и спектры возбуждения люминесценции в перечисленном выше наборе растворителей. Для соединений с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) в спектрах люминесценции проявляется фосфоресценция, а для соединений с ионами Pd(II) регистрируется флуоресценция с низким квантовым выходом [14]. На рис. 2 приведены спектры поглощения и фосфоресценции для Pt-OEP в ТОЛ при атмосферной концентрации молекулярного кислорода и 293 К. При фотовозбуждении порфиринов в экспериментах по лазерному фотолизу [8,9] наиболее часто использовалось излучение гармоник Nd: YAG лазера с длинами волн 532 и 355 нм. На рис. 3 представлены спектры поглощения, спектры флуоресценции и фосфоресценции для Pd-TRP

в ДХМ. В спектре поглощения на рис. 3 обозначено спектральное положение второй и третьей гармоник Nd: YAG лазера. Видно, что спектральное положение второй и третьей гармоник Nd: YAG лазера, как правило, не совпадает с полосами поглощения металлопорфиринов. Ранее в статье [11] было рассмотрена ситуация с использованием стандартных линий возбуждения (355 и 532 нм) Nd: YAG лазера. Для достижения эффективного возбуждения исследуемых образцов в экспериментах по лазерному фотолизу необходимо иметь поглощение около 0.1 на длине волны возбуждения, что может быть достигнуто только повышением концентрации вещества до 100 раз [11].

В настоящей работе получен обширный набор экспериментальных результатов по влиянию молекулярного кислорода на времена жизни триплетных состояний для металлокомплексов порфиринов



**Рис. 3.** Спектры поглощения Pd-TRP (а) в ДХМ при различных оптических плотностях растворов, а также спектры флуоресценции и фосфоресценции (б) Pd-OEP в ТОЛ(1) и Pd-TRP в ДХМ (2) при атмосферной концентрации кислорода и 293 К.

с ионами Pd(II) и Pt(II). Представлены результаты экспериментов по измерениям времени жизни триплетных состояний металлопорфиринов при резонансном лазерном фотовозбуждении в полосы поглощения исследуемых соединений. Лазерное излучение в видимой области (500–600 нм), а также в области полосы Soret [15] (380–450 нм) было использовано для фотовозбуждения образцов. В табл. 1 для полос поглощения металлопорфиринов представлены данные о коэффициентах экстинкции, которые можно использовать для определения концентрации вещества в растворе. Данные о концентрации вещества в образце могут быть использованы для сопоставления с концентрацией атмосферного кислорода для конкретного растворителя.

Полученный большой экспериментальный материал трудно представить подробно в этой статье и потому полученные результаты будут обсуждены в основном для Pt-ОЕР в наборе органических растворителей при возбуждении в различных областях спектра поглощения. Ранее в работе [11] было показано, что для Pt-ОЕР в ТОЛ время жизни имеет значение  $324 \pm 4$  нс, тогда как для этого же вещества в ДХМ аналогичное значение составляло уже  $786 \pm 7$  нс при возбуждении образцов излучением в области 355 нм. Было предположено, что этот эффект может быть обусловлен полярностью органических растворителей, а также высокой концентрацией вещества в растворе, что может приводить к недостатку кислорода по отношению к концентрации молекул Pt-ОЕР в растворе.

Как было показано в [16–18] эффективность генерации синглетного кислорода и другие параметры молекулярных комплексов существенно зависят от полярности используемых растворителей. В настоящей

работе выполнены эксперименты по измерениям времени жизни для фосфоресценции металлокомплексов при использовании в качестве растворителей ЦГ, ТОЛ, ДХМ и ДМСО. Значения дипольных моментов для перечисленных растворителей и значения времени жизни фосфоресценции для образцов Pt-ОЕР с оптической плотностью раствора 0.1 в области полосы возбуждения приведены в табл. 2. Видно, что возрастание времени жизни фосфоресценции металлопорфиринов хорошо коррелирует с ростом значений дипольных моментов используемого растворителя. При этом концентрация раствора Pt-ОЕР в соответствии с данными табл. 1 составляют величины от 4 до  $20 \cdot 10^{-6}$  М. Эти величины на несколько порядков ниже, чем концентрация кислорода в использованных растворителях. В соответствии с данными [19] концентрация растворенного кислорода в растворителях составляет:  $2.4 \cdot 10^{-3}$  М в ЦГ,  $1.8 \cdot 10^{-3}$  М в ТОЛ,  $2.2 \cdot 10^{-3}$  М в ДСМ и  $0.46 \cdot 10^{-3}$  М в ДМСО. Видно, что концентрации кислорода в использованных растворителях близки по величине для всех использованных растворителей и практически на два порядка превышают концентрации металлопорфиринов в растворах при оптической плотности 0.1. Только для ДМСО концентрация кислорода почти в 4 раза меньше, чем у остальных растворителей. Однако реальной зависимости значений времени жизни Pt-ОЕР в ДМСО от концентрации вещества практически не наблюдается.

Данные табл. 2 демонстрируют возрастание времени жизни при возбуждении образцов в области полосы Soret ( $\lambda_{\text{возб}} = 382$  нм). Так для Pt-ОЕР в ТОЛ время жизни при возбуждении образцов в видимом диапазоне ( $\lambda_{\text{возб}} = 536$  нм) составляет  $380 \pm 6$  нс и достигает значения  $640 \pm 6$  нс при ( $\lambda_{\text{возб}} = 382$  нм).

**Таблица 1.** Положение наиболее интенсивных полос в спектре поглощения ( $\lambda_{\text{погл}}$ ) металлокомплексов ОЕР и ТРР в ТОЛ, коэффициенты экстинкции ( $\epsilon$ ) концентрация металлопорфирина (С) при оптической плотности раствора 0.1

Вещество	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\epsilon$ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	С, $10^{-6}$ М	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\epsilon$ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	С, $10^{-6}$ М
Pd-ОЕР	397	$180 \cdot 10^3$	5.6	547	$70 \cdot 10^3$	14
Pd-ТРР	417	$320 \cdot 10^3$	3.1	524	$20 \cdot 10^3$	50
Pt-ОЕР	382	$240 \cdot 10^3$	4.2	536	$50 \cdot 10^3$	20
Pt-ТРР	404	$300 \cdot 10^3$	3.3	508	$6 \cdot 10^3$	167

**Таблица 2.** Значения времени жизни фосфоресценции\* для Pt-ОЕР\*\*

Растворитель	Дипольный момент растворителя, Д	$\tau_{\text{фосф}}$ , нс при $\lambda_{\text{возб}}$ 536 нм.	$K_T \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$	$\tau_{\text{фосф}}$ , нс при $\lambda_{\text{возб}}$ 382 нм.	$K_T \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$
Циклогексан (ЦГ)	0	$280 \pm 5$	1120	$320 \pm 3$	1330
Толуол (ТОЛ)	0.37	$380 \pm 6$	2110	$640 \pm 6$	3555
Дихлорметан (ДХМ)	1.8	$780 \pm 6$	3545	$920 \pm 5$	4119
Диметил-сульфоксид (ДМСО)	3.96	$945 \pm 1$	2054	$1810 \pm 12$	3934

\* Значения времени жизни округлены до 5 и 10 нс.

\*\* Оптическая плотность исследованных растворов в различных органических растворителях составляла 0,1.

Для Pt-OEP в ДМСО аналогичная величина с 945 нс увеличивается до 1810 нс. Такой результат представляется несколько неожиданным.

Подобные возрастания времен жизни фосфоресценции наблюдается в работе [11], например, время жизни триплета для Pd-TRP в ДХМ при прямом измерении фосфоресценции имеет значение  $739 \pm 4$  нс, тогда как при измерении по методу лазерного фотолиза аналогичная величина составляла  $1351 \pm 2$  нс. Для Pt-TRP в ДХМ при прямых измерениях время жизни фосфоресценции имеет значение  $864 \pm 7$  нс, а при измерении по методу лазерного фотолиза величина составляет уже  $1293 \pm 2$  нс.

Для выяснения причин такого эффекта, по-видимому, потребуется выполнить ряд дополнительных исследований. Известно, что при лазерном фотолизе импульсное излучение лазера переводит молекулы в основное триплетное состояние и одновременно проводится облучение образца широкополосным зондирующим непрерывным излучением. При этом проводится анализ наведенного поглощения в области триплет-триплетного поглощения в области около 470 нм [20]. Предварительно можно предположить, что при возбуждении в области видимых полос поглощения ( $\lambda_{\text{возб}} = 536$  нм, частота  $18650 \text{ см}^{-1}$ ) заселяется только первое возбужденное синглетное, а затем и в триплетное состояние. При возбуждении образцов в области полосы Core ( $\lambda_{\text{возб}} = 382$  нм,  $26180 \text{ см}^{-1}$ ) молекулы переводятся в высокорасположенные электронные состояния (полоса Core). Затем молекулы релаксируют в нижнее триплетное состояние, длительность жизни которого даже при атмосферной концентрации молекулярного кислорода составляет не менее 200 нс (см. табл. 2). Как было указано выше, максимум полосы триплет-триплетного поглощения для исследованных молекул расположен около 470 нм (частота  $21280 \text{ см}^{-1}$ ). Длительность импульса лазера на красителе составляет около 10 нс с частотой  $26180 \text{ см}^{-1}$ , что существенно выше энергетического зазора триплет-триплетного перехода. При этих условиях появляется вероятность за время жизни фосфоресценции реализовать триплет-триплетное поглощение, что удлиняет время жизни триплетного состояния. При использовании лазерного импульса с  $\lambda_{\text{возб}} = 536$  нм ( $18650 \text{ см}^{-1}$ ) аналогичная ситуация с триплет-триплетным поглощением маловероятна, так как необходимо излучение как минимум с частотой  $21280 \text{ см}^{-1}$ .

На основании полученных данных в табл. 2 можно рассчитать константы  $K_T$ -скорости тушения триплетных состояний молекулярным кислородом. Величину этой константы можно определить по формуле [21]:

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

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

кислорода;  $\tau_0$  — время жизни фосфоресценции в дегазированных растворах.

В табл. 2 приведены значения констант  $K_T$ -скорости тушения триплетных состояний для Pt-OEP молекулярным кислородом в различных растворителях. Изменение растворителя в ряду от ЦГ к ДХМ ведет к существенному увеличению констант скоростей тушения триплетных состояний молекулярным кислородом. В этом ряду немного понижаются константы для ДМСО, что объясняется существенным (до 4 раз) понижением концентрации кислорода для данного растворителя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленные результаты показывают, что полярность используемого растворителя оказывает определяющее влияние на процессы дезактивации триплетных состояний для металлокомплексов порфиринов с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) в присутствии молекулярного кислорода. Определены значения констант скоростей тушения триплетных состояний для Pt-OEP молекулярным кислородом в различных растворителях. С использованием перефокусируемого лазерного излучения в диапазоне от 380 до 550 нм выполнены измерения длительности жизни триплетных состояний металлопорфиринов. Установлено различие в зарегистрированных значениях времен жизни фосфоресценции при фотовозбуждении фосфоресценции соединений в области интенсивной полосы Core и в области длинноволновых полос в спектре поглощения. В дальнейшем планируется выполнить дополнительные исследования для выяснения причины проявления данного эффекта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта БРФФИ Ф23МЭ-032 и частичной поддержке ГПНИ «Конвергенция 2025», задание 3.03.10 и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», задание 1.8.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu J., Peng Y., Zhou T. et al. // Nano Res. Energy. 2022. V. 1. Art. No e9120009.
2. Park J., Lee J., Jang W. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 407. No. 4. P. 213157.
3. Park J., Hong K., Lee H. et al. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. No. 9. P. 2249.
4. Shi Y., Zhang F., Linhardt R. // Dyes Pigments. 2021. V. 188. Art. No. 109136.
5. Старухин А.С., Павич Т.А., Романенко А.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 781; Starukhin A.S., Pavich T.A., Ramanenka A.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 655.
6. Marian C. // Advanced Review. 2012. V. 2. No. 2. P. 187.

7. *Darwent J., Douglas P., Harriman A. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 1982. V. 4. No. 6. P. 83.
8. *Uhl R., Meyer B., Desel H.* // *J. Biochem. Biophys. Meth.* 1984. V. 10. No. 1–2. P. 35.
9. *Джагаров Б.М., Салохиддинов К.И.* // *Опт. и спектроск.* 1981. Т. 51. № 5. С. 841.
10. *Джагаров Б.М., Гуринович Г.П., Новиченков В.Е. и др.* // *Хим. физика.* 1987. Т. 6. № 5. С. 1069.
11. *Старухин А.С., Панарин А.Ю.* // *Журн. прикл. спектроск.* 2023. Т. 90. № 5. С. 747; *Starukhin A.S., Panarin A.Yu.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2023. V. 90. No. 5. P. 1037.
12. *Sakamoto K., Ohno-Okumura E.* // *Materials.* 2009. V. 2. No. 3. P. 1127.
13. *Sessler J., Mozaffari A., Johnson A.* // *Organic Syntheses.* 2003. V. 70. P. 68.
14. *Старухин А.С., Романенко А.А., Плавский В.Ю.* // *Опт. и спектроск.* 2022. Т. 130. № 5. С. 709; *Starukhin A.S., Romanenko A.A., Plavskii V.Yu.* // *Opt. Spectrosc.* 2022. V. 130. No. 5. P. 319.
15. *Старухин А.С., Павич Т.А., Романенко А.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 6. С. 781; *Starukhin A.S., Korol Yu.D., Pavich A.A. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 6. P. 650.
16. *Smith G.J.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1982. V. 78. No. 2. P. 769.
17. *Zhan X., Lee W., Sudhakar L.K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. No. 6. P. 8442.
18. *Darmanyan A.P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 96. No. 3. P. 383.
19. *Montalti M., Credi A., Prodi L., Gandolfi M.* // *In: Handbook of photochemistry. Materials science.* Boca Raton: SRC, Taylor & Francis Group, 2006. P. 542.
20. *Harriman A.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1981. V. 77. No. 7. P. 1281.
21. *Ганжа В.А., Гуринович Г.П., Джагаров Б.М. и др.* // *Журн. прикл. спектроск.* 1989. Т. 50. № 4. С. 618; *Ganzha V.A., Gurinovich G.P., Dzhagarov B.M. et al.* // *J. Appl. Spectrosc.* 1989. V. 50. No. 4. P. 402.

## Deactivation of triplet states of the metalloporphyrins by molecular oxygen

A. S. Starukhin<sup>1</sup>, A. Yu. Ilyin<sup>1</sup>, T. A. Pavich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus*  
\*e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

The values of the phosphorescence decay time of the metalloporphyrins upon selective excitation into the absorption bands and the atmospheric concentration of molecular oxygen in solution has been recorded at 293 K. It was demonstrated that the decay time of triplet states depends on the polarity of the solvents, as well as on the wavelength of the excitation.

*Keywords:* porphyrins with Pd(II), and Pt(II) ions, phosphorescence lifetimes in solvents with different polarities, lifetimes of triplet states, laser photolysis, dependence of the values of triplet lifetimes on the wavelength of excitation