

*На правах рукописи*

**Савенкова Наталья Сергеевна**

**Спектрально-люминесцентные и фотохимические  
свойства тетрапиррольных соединений**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск - 2007

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета и отделении фотоники обособленного структурного подразделения Сибирского физико-технического института Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский государственный университет»

### **Научный руководитель**

доктор физико-математических наук Кузнецова Римма Тимофеевна

### **Официальные оппоненты**

доктор химических наук, профессор Савельев Геннадий Гаврилович

доктор химических наук, профессор Полещук Олег Хемович

**Ведущая организация** Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится «01» марта 2007 г. в 14.00 час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36, факс: (3822) 52-98-95.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 32.

Автореферат разослан «\_\_» января 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук

\_\_\_\_\_

Водянкина О. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Изучение порфиринов и родственных молекул, представляющих класс тетрапиррольных соединений, является одним из наиболее развивающихся направлений современной химии. В настоящее время реализуются возможности применения порфиринов и их аналогов в качестве пигментов и красителей, лекарственных препаратов, катализаторов, средств хранения и преобразования информации, сенсорных устройств, и т.п. В последние годы установлено, что тетрапиррольные соединения и их металлокомплексы обладают возможностью быстрого увеличения поглощения при интенсивном оптическом возбуждении, что позволяет использовать их в качестве оптических переключателей, а также практических ограничителей мощного импульсного лазерного излучения. Однако эффект изменения поглощения излучения и его связь со структурой тетрапиррольных соединений систематически не изучены: нет данных о влиянии центрального атома металла; не выяснена роль кислотно-основных взаимодействий порфиринов со средой, особенно в электронно-возбужденных состояниях; практически отсутствуют результаты по влиянию фотохимических превращений на механизм ограничения. Отсутствие таких исследований затрудняет целенаправленные использования тетрапиррольных соединений и их металлокомплексов на практике.

В связи с этим, **цель настоящей работы** заключается в установлении элементов взаимосвязи спектрально-люминесцентных, кислотно-основных и фотохимических свойств тетрапиррольных соединений со строением порфиринового макроцикла, координирующим атомом металла и экстралигандом.

Для достижения поставленной цели **решались следующие задачи:**

1. Определение стационарных и короткоживущих (десятки наносекунд) электронных спектров поглощения (ЭСП) и флуоресценции (СФ) исследуемых соединений в зависимости от растворителя и параметров возбуждения.
2. Исследование кислотно-основного взаимодействия (КОВ) в основном и электронно-возбужденных состояниях тетрапиррольных соединений в зависимости от *мезо*- и  $\beta$ -окта- заместителей порфиринового макроцикла, природы центрального атома металла и его экстралиганда.
3. Определение зависимости пропускания лазерного излучения растворами производных порфирина в хлороформе от интенсивности

возбуждения и влияния на эту зависимость процесса фотопереноса протона.

4. Изучение процессов фотохимических превращений тетрапиррольных макроциклов в хлороформе в зависимости от строения исследуемых соединений, протонодонорных и протоноакцепторных добавок, а также параметров лазерного возбуждения.

**Научная новизна.** Впервые определены спектрально-люминесцентные и фотохимические характеристики ряда тетрапиррольных соединений, на основании которых измерены квантовые выходы флуоресценции и оценены времена жизни  $S_1$  и некоторых синглетно-возбужденных состояний тетрафенилпорфирина (ТФП) и его металлокомплексов, а также  $\beta$ -октазамещенных ТФП. Впервые определено значение  $rK_a$  в электронно-возбужденных франк-кондоновских и флуоресцентном равновесном состоянии ТФП и его замещенных, а также диаза- и тетразапорфиринов. Показано, что основность тетрапиррольных молекул в возбужденных состояниях изменяется по сравнению с основным в результате перераспределение электронной плотности в зависимости от *мезо*- и  $\beta$ - замещения порфиринового макроцикла, координирующего атома металла и его экстралиганда.

Впервые изучено пропускание лазерного излучения разных интенсивностей и длин волн растворами ряда тетрапиррольных соединений. Установлено, что все изученные соединения увеличивают поглощение мощного импульсного лазерного излучения. Выявлена роль кислотно-основных взаимодействий возбужденных молекул с растворителем в изменении поглощения этими растворами импульсного лазерного излучения. Изучены характеристики короткоживущего наведенного поглощения ряда тетрапиррольных молекул, которое обусловлено поглощением триплетно возбужденных молекул в нейтральной и ионной форме. Показано, что в случае октаметилтетрафенилпорфирина (ОМетФП) фотоперенос протона от растворителя к молекуле осуществляется в триплетном состоянии.

Впервые определены квантовые выходы фотохимических превращений ряда тетрапиррольных соединений при облучении лазерным излучением разных длин волн и интенсивности. Показано, что фотопревращения осуществляются через образование фотопротонированных форм, а характеристики фотопревращений ТФП в хлороформе зависят не только от параметров лазерного излучения, но и от присутствия протонодонорных и протоноакцепторных добавок в растворе.

**Практическая значимость работы.** Результаты по определению фотофизических и фотохимических характеристик (квантовые выходы флуоресценции, фотопревращений и в триплетные состояния) могут быть использованы для развития фундаментальных исследований в области фотохимии сложных молекулярных систем, квантовой химии и т.п., а также в медицине и биологии при разработке методов фототерапии. На основании результатов исследования наведенного короткоживущего поглощения разработана методика спектроскопического определения квантовых выходов в триплетные состояния для порфириновых соединений.

Особенно важными для практического применения являются результаты по исследованию зависимости пропускания тетрапиррольными соединениями лазерного излучения от интенсивности падающего импульса, которые могут быть использованы в лазерной технике и системах связи для создания оптических переключателей и ограничителей импульсного лазерного излучения.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Основность тетрапиррольных соединений изменяется при переходе в возбужденное состояние и зависит от донорно-акцепторных свойств *мезо*- и  $\beta$ - заместителей тетрапиррольного макроцикла, атома металла и его экстралиганда.

2. Поглощение триплетно-возбужденных молекул и сдвиг ион-нейтрального равновесия при фотовозбуждении ответственны за уменьшение пропускания мощного импульсного лазерного излучения растворами тетрапиррольных молекул.

3. Фотохимические превращения тетрапиррольных молекул в хлороформе при лазерном возбуждении осуществляются через образование фотопротонированных форм в качестве одного из первичных фотопродуктов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 5-й и 6-й школах-конференциях молодых ученых стран СНГ "Химия порфиринов и родственных соединений" (Звенигород, 2002; Санкт-Петербург, 2005), научно-практической конференции "Химия и химические технологии в XXI в." (Томск, 2002), 6-й и 7-й Международной конференции "Atomic and Molecular Pulsed Lasers" (Томск, 2003, 2005), Международной Конференции "Лазерная физика и применение лазеров" (Минск, 2003), 9-й Международной конференции "Химии порфиринов и их аналогов" (Суздаль, 2003), Международной конференции "Современные проблемы физики и высокие технологии" (Томск, 2003), IX Международной Конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в

растворах" (Плес, 2004), 27 Европейской Конференции "Molecular Spectroscopy" (Краков, Польша, 2004), 7-м Российско-китайском симпозиуме "Laser Physics and Laser Technologies" (Томск, 2004), Международной конференции "Advances in Optoelectronics and Lasers" (Ялта, Украина, 2005), VII Международной школе-семинаре молодых ученых "Актуальные проблемы физики, технологий и инновационного развития" (YouthPhys'05) (Томск, 2005), IV Международной конференции "Porphyrins and Phtalocyanines" (Рим, Италия, 2006).

**Работа выполнялась в рамках** ведомственной программы Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала Высшей школы» по разделу 3.3, проект №15459, гранта Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы, программное мероприятие 1.9 Лот РИ-19/002 № 02.442.11.7085 и гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 04-02-8100 Бел2004\_a.

**Публикации.** Результаты исследований по диссертационной работе опубликованы в 14 работах: 5 статей в рецензируемых журналах и 9 материалов и трудов конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 163 страницах, состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы из 168 наименований, содержит 87 рисунков и 22 таблицы.

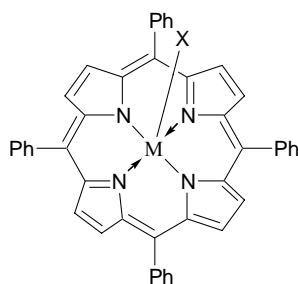
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы цели и задачи работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** является критическим обзором литературы по теме диссертации и состоит из двух разделов, в которых содержатся общие сведения, имеющиеся на момент начала работы, о связи структуры и электронных спектров порфириновых соединений, данные о влиянии среды и электромагнитного излучения на физико-химические свойства порфириновых молекул, указаны основные области применения тетрапиррольных соединений.

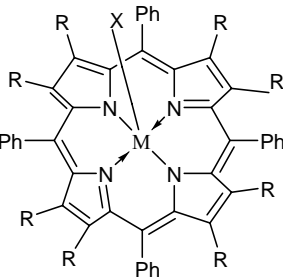
**Вторая глава** посвящена описанию объектов и методов исследования. В качестве объектов исследования выбраны свободные основания ТФП и его  $\beta$ -октазамещенные, а также их металлокомплексы (рис.1.1, 1.2). Производные *мезо*-азазамещенных представлены в виде комплексов диазапорфирина (ДАП), тетразапорфирина (ТАП) и дифталоцианина (ДФц). Соединения ТФП,  $\beta$ -октазамещенные ТФП,

ДАП и ТАП представляют собой комплексы с трехвалентными металлами подгруппы алюминия (Al, Ga, In), где в качестве экстралиганда выступают атомы галогенов и фенильный радикал (рис. 1.1-1.4). В качестве центрального атома металла производных ТФП выступают также и двухвалентные d-металлы четвертого периода: никель, медь, цинк (рис. 1.1). Производные ДФц являются сэндвичевыми комплексами с редкоземельными элементами (рис. 1.5).



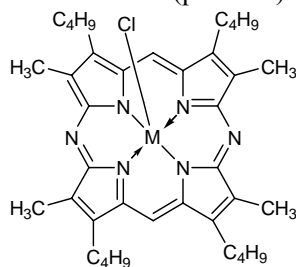
**Рис. 1.1.** ТФП и его комплексы с металлами:

**ТФП:** M=2H;  
**ZnТФП:** M=Zn;  
**CuТФП:** M=Cu;  
**NiТФП:** M=Ni;  
**ClAlТФП:** M=Al, X=Cl;  
**ClInТФП:** M=In, X=Cl

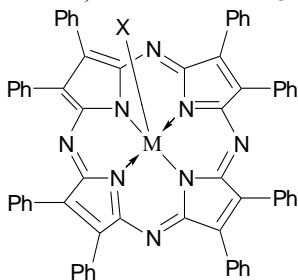


**Рис. 1.2.** β-Октазамещенные ТФП:

**OMeТФП:** R = -CH<sub>3</sub>;  
**OBrtТФП:** R = Br;  
**ДФП:** R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
**ДКФП:** R = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
**ClInOMeТФП:** M=In, X=Cl,  
 R = -CH<sub>3</sub>

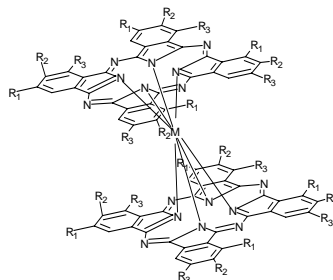


**Рис. 1.3.** Диазапорфирины  
**ClInДАПMe<sub>4</sub>Bu<sub>4</sub>:** M=In;  
**ClGaДАПMe<sub>4</sub>Bu<sub>4</sub>:** M=Ga



**Рис. 1.4.** Тетразапорфирины:

**FInOФТАП:** M=In, X=F;  
**PhInOФТАП:** M=In, X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
**ClInOФТАП:** M=In, X=Cl;  
**BrInOФТАП:** M=In, X=Br;  
**BrAlOФТАП:** M=Al, X=Br;  
**ClGaOФТАП:** M=Ga, X=Cl



**Рис. 1.5.** Дифталоцианины

**Lu[(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Фц]<sub>2</sub>:** M=Lu; R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=-CH<sub>3</sub>;  
**Lu[(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>8</sub>Фц]<sub>2</sub>:** M=Lu, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>= -OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>;  
**Tm[(OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>8</sub>Фц]<sub>2</sub>:** M=Tm, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>= -OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>;  
**Sm[(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Фц]<sub>2</sub>:** M=Sm, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>= -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>

Выбор данных соединений обусловлен наличием разнообразных функциональных групп, которые позволят проследить зависимость изменения свойств тетрапиррольных соединений от их строения. Кроме того, неплоские структуры и наличие тяжелых атомов металлов должны увеличивать выход в триплетные состояния, которые усиливают

нелинейно-оптические свойства. В качестве растворителей использовали хлороформ и этилацетат, добавками при исследовании кислотно-основного равновесия являлись диметиламин (ДМА) и соляная кислота (HCl) (все растворители марки ХЧ).

Кислотно-основные взаимодействия, характеризующие реакционную способность основного и возбужденных состояний тетрапиррольных молекул при взаимодействии с протонами, находящимися в сольватной оболочке, изучены методами электронной спектроскопии. В качестве характеристики основности для неводных растворов выбрана величина  $pK_a$ , которая для основного и равновесного флуоресцентного состояний определяется из экспериментальных кривых титрования, построенных по изменениям в ЭСП и СФ растворов с добавлением кислоты и основания. Для возбужденного франк-кондоносского состояния  $pK_a^{фк}$  определяется из сдвигов максимумов полос поглощения нейтральной (НФ) и ионной формы (ИФ) по методу циклов Ферстера.

Для исследования зависимости пропускания от интенсивности падающего излучения и возникающих при этом фотохимических превращений в качестве источников возбуждения использовали: эксиплексный ХеСl лазер ( $\lambda=308$  нм) и вторую гармонику Nd:YAG лазера ( $\lambda=532$  нм) с интенсивностью до 300 МВт/см<sup>2</sup>. Протекание реакций фотохимических превращений контролировали по изменениям ЭСП до и после облучения, на основании которых определены квантовые выходы фотопревращений.

Спектры короткоживущего наведенного поглощения (НП) измерялись на установке лазерного фотолиза с ХеСl лазером в качестве источника возбуждения. На основании этих результатов разработана методика спектроскопического определения квантовых выходов в триплетные состояния для тетрапиррольных соединений в условиях насыщения НП в зависимости от интенсивности возбуждения, которое наблюдается при 20 – 25 МВт/см<sup>2</sup>. В начальный момент возбуждения, характеризующегося насыщением поглощения, все молекулы из основного переходят в  $S_1$ - состояние, и их концентрация равна  $C_0$ . Далее, часть возбужденных молекул переходит в Т-состояние, образуя концентрацию  $C_T$ , которая поддерживается в течение возбуждающего импульса. Другая часть молекул из  $S_1$  дезактивируется в  $S_0$ - состоянии, поэтому в течение импульса в возбужденном объеме мы наблюдаем уменьшенную концентрацию молекул в основном состоянии  $C^*=C_0-C_T$ , которая регистрируется по уменьшению поглощения в максимуме наиболее интенсивной полосы в спектре наведенного поглощения (оптическая плотность ниже оси абсцисс). Квантовый выход в триплеты

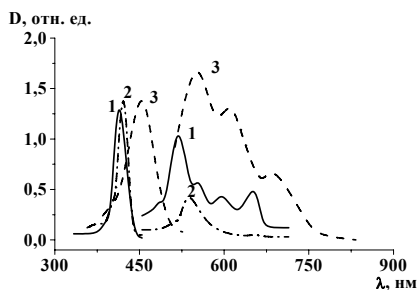


будет равен отношению концентрации молекул в триплетном состоянии к начальной концентрации молекул в  $S_1$ - состоянии:  $\varphi_T = C_T/C_0$ .

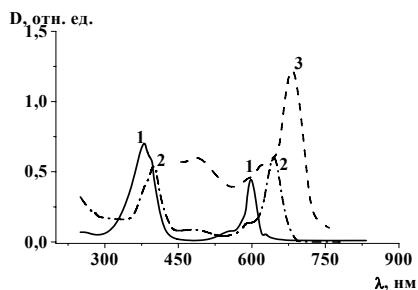
В качестве характеристики, учитывающей изменение поглощения при увеличении интенсивности возбуждения раствора, выбран коэффициент ограничения излучения  $KO = T_0/T_W$  – отношение линейного пропускания раствора, измеренного с помощью спектрофотометра, к пропусканию, измеренному при плотности мощности лазерного излучения  $W$ .

Таким образом, решение поставленных задач по изучению спектрально-люминесцентных и фотохимических характеристик тетрапиррольных соединений осуществлялось экспериментальными методами с использованием классических и разработанных методик.

**В третьей главе** представлены спектрально-люминесцентные характеристики тетрапиррольных соединений. Электронные спектры поглощения являются чувствительными как к строению макроцикла, так и к наличию металла-комплексобразователя, его экстралиганду, а также к свойствам среды. На рис.2.1 и 2.2 представлены спектры поглощения свободных оснований и их металлокомплексов. В случае безметалльных порфиринов в области 400 нм существует интенсивная узкая В-полоса, которую называют полосой Core. Она связана с перераспределением электронной плотности во всем макроцикле и имеется у всех тетрапиррольных соединений. В видимой области существует два  $Q$ -перехода, соответствующие более локальному изменению электронной плотности (в пределах каждого пятичленного цикла), а в ЭСП присутствуют четыре максимума (рис. 2.1 кр.1,3), отражающие электронно-колебательные переходы в каждой из  $Q$ -полос.



**Рис. 2.1.** Электронные спектры поглощения ТФП (1); CuТФП (2); OMeТФП (3)



**Рис. 2.2.** Электронные спектры поглощения ClInДАПMe<sub>4</sub>Bu<sub>4</sub> (1); PhInОФТАП (2); Sm[(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Фц]<sub>2</sub> (3)

При взаимодействии с солями металлов возникают высокосимметричные частицы-металлокомплексы, в результате чего

количество максимумов  $Q$ -полос сокращается до двух, а полоса  $Sore$  практически не изменяется (рис. 2.1 кр.2). При  $\beta$ -октазамещении ТФП донорными ( $-CH_3$ ,  $-C_6H_5$ ,  $-C_6H_4-C_6H_5$ ) либо акцепторными заместителями ( $-Br$ ) все полосы поглощения смещаются bathochromно (рис. 2.1 кр.3). Замещение *мезо*-углеродных атомов на более электроотрицательные атомы азота (ДАП, ТАП, ДФц) приводят к усилению  $Q$ -полос и их bathochromному смещению. Полоса  $Sore$  азапорфиринов (АП) уменьшается по интенсивности и сдвигается в УФ-область по сравнению с ТФП (рис. 2.2).

Таблица 1.

Спектрально-люминесцентные свойства некоторых изученных соединений в хлороформе

Соединение, С [моль/л], добавка [моль/л]	$\lambda_{\text{полг}}$ , [нм]	$\epsilon_{\text{полг}}$ [л/моль·см]	$\lambda_{\text{возб}}$ , [нм]	$\lambda_{\text{фл}}$ , [нм]	$\tau_{\text{изл}}$ , [с]	$\gamma_{\text{фл}}$
ТФП*, C=2·10 <sup>-4</sup> (НФ)	413	400000	400	652	1.4·10 <sup>-8</sup>	0.099
	513	18400				
	546	8000				
	590	5100				
	650	5400	526	653	1.5·10 <sup>-8</sup>	0.106
ZnТФП*, C=2·10 <sup>-4</sup> (НФ)	420	472000	400	430	5.6·10 <sup>-11</sup>	0.024
	557	15600	597	600	6.4·10 <sup>-9</sup>	0.077
			526	600	4.8·10 <sup>-9</sup>	0.056
NiТФП*, C=2·10 <sup>-4</sup> (НФ)	412	380000	400	440	1.2·10 <sup>-11</sup>	0.002
	526	2700		650	2.5·10 <sup>-10</sup>	0.001
			526	648	2.5·10 <sup>-10</sup>	0.001
OMeТФП, C=2·10 <sup>-4</sup> (НФ)	454	187500	400	740	3.5·10 <sup>-10</sup>	0.005
	555	11250	526	740		
	602	9500				
	695	4750				
OMeТФП, C=6·10 <sup>-6</sup> (ИФ)	474	350000	400	490	6.6·10 <sup>-13</sup>	0.0003
	690	41700		715	6.9·10 <sup>-10</sup>	0.018
ДФП, C=2·10 <sup>-4</sup> (НФ)	467	176000	400	510	1.8·10 <sup>-12</sup>	0.0007
	565	12000	526	745	5.7·10 <sup>-10</sup>	0.012
	613	10300		750	9.5·10 <sup>-11</sup>	0.002
	725	7900				
PhInОФТАП, C=5·10 <sup>-6</sup> (НФ)	398	110000	625	665		
	485	18000				
	645	162000				
PhInОФТАП, C=5·10 <sup>-6</sup> + 0.06 HCl (ИФ)	420	68000	625	705		
	758	2000				
Sm[(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> Фц] <sub>2</sub> , C=6·10 <sup>-5</sup> (НФ)	339	56000	675	711		
	371	51000				
	495	18100				
	617	14300				
	681	55100				

\* растворитель этилацетат

У дифталоцианинов полоса  $Sore$  еще менее интенсивная, чем у азапорфиринов. В видимой области ЭСП дифталоцианинов в

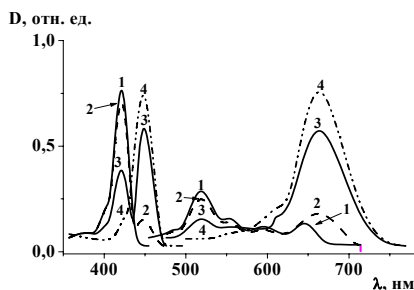
хлороформе присутствуют несколько полос поглощения, принадлежащих не только нейтральной, но и окисленной форме, между которыми наблюдается перераспределение интенсивности.

Изучение флуоресцентных характеристик показало, что квантовый выход флуоресценции составляет от 10% для ТФП и до 0.03% для ОМеТФП (табл. 1) в результате высокого выхода интеркомбинационной конверсии. Некоторые металлокомплексы ТФП при возбуждении в полосу Соре флуоресцируют не только из нижнего  $S_1$ -состояния («красная» флуоресценция), но и из высоковозбужденного  $S_3$ -состояния, соответствующего полосе Соре. Характеристики «красной» флуоресценции (квантовый выход, положение полос), измеренные при  $\lambda_{\text{возб}}=400$  нм, отличаются от характеристик, измеренных при возбуждении в длинноволновую полосу (526 нм), например ZnТФП и NiТФП (табл. 1). В отличие от других сложных молекул время жизни высоковозбужденных состояний металлокомплексов ТФП всего на 1-2 порядка меньше времени жизни  $S_1$ -состояния, т.е. обе флуоресценции могут осуществляться из неравновесных состояний, что и приводит к различию флуоресцентных характеристик «красной» флуоресценции при возбуждении в  $S_1$ - и  $S_3$ -состояния (табл. 1).

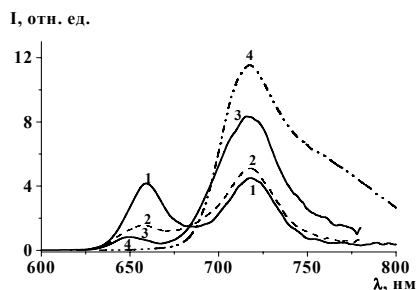
Что касается флуоресцентных характеристик *мезо*-азазамещенных порфиринов, то при возбуждении как в полосу Соре, так и в длинноволновую полосу, возникает флуоресценция АП в области 600-660 нм. Для дифталоцианинов обнаружена многополосная флуоресценция, что соответствует многоцентровому поглощению соединений (табл. 1). Интенсивность флуоресценции азапорфиринов зависит от центрального атома метала, так например,  $\text{ClGaDAПMe}_4\text{Bu}_4$  излучает эффективнее, чем хлор-индиевый комплекс ДАП, поскольку скорость интерконверсии в присутствии более тяжелого атома индия увеличивается. При добавлении соляной кислоты интенсивность излучения азапорфиринов уменьшается. Отличительной особенностью тетрапиррольных соединений является то, что они проявляют основные свойства за счет локализации электронной плотности на гетероатомах и способны вступать в реакции кислотно-основного взаимодействия, оказывая при этом сильное возмущающее действие на порфириновый макроцикл, что приводит к изменениям оптических свойств.

При добавлении малых концентраций соляной кислоты в растворы ТФП в хлороформе наблюдается изменение спектральных характеристик. Максимум В-полосы поглощения нейтральной формы ТФП уменьшается, а поглощение ионной формы возрастает в длинноволновой области. Четыре Q-полосы исчезают, остается одна более интенсивная, которая сдвигается батохромно (рис. 3.1). Также

наблюдаются изменения и в СФ (рис. 3.2). Протонирование порфиринов происходит по внутренним атомам азота, где наблюдается максимальная локализация электронной плотности.



**Рис. 3.1.** Электронные спектры поглощения ТФП  $C=4 \cdot 10^{-5}$  моль/л (**1**) с добавкой HCl: **2** –  $C_{HCl}=0.012$  моль/л; **3** –  $C_{HCl}=0.06$  моль/л; **4** –  $C_{HCl}=0.1$  моль/л (в области 480-750 нм интенсивность полос поглощения увеличена в 10 раз)



**Рис. 3.2.** Спектры флуоресценции ТФП  $C=4 \cdot 10^{-5}$  моль/л (**1**) с добавкой HCl: **2** –  $C_{HCl}=0.012$  моль/л; **3** –  $C_{HCl}=0.06$  моль/л; **4** –  $C_{HCl}=0.1$  моль/л

Помимо хлороформа, известного своими электрооакцепторными свойствами, кислотно-основное взаимодействие ТФП и ОМеТФП было изучено в этилацетате. Показано, что величина  $pK'_a$  в этилацетате существенно выше, чем в хлороформе (табл.2), вследствие более высокого значения диэлектрической проницаемости этилацетата, а качественное изменение спектрально-люминесцентных характеристик и соотношение значений  $pK'_a$  сохраняется (табл. 2). Кроме того,  $pK'_a$   $\beta$ -октазамещенных ТФП выше по сравнению с незамещенным аналогом как в основном, так и в синглетно-возбужденных состояниях, что связано как с электронодонорным эффектом заместителей, так и с неплоским строением  $\beta$ -замещенных молекул, в которых пирролениновые атомы азота более доступны для взаимодействия с протоном.

Что касается ЭСП комплексов тетразапорфиринов в растворах с разным содержанием кислоты, то здесь при переходе от нейтральной к протонированной форме полоса  $Soret$  сдвигается гипсохромно,  $Q$ -полосы батохромно, а в комплексах ДАП обе полосы сдвигаются в длинноволновую область (табл. 1). В этих соединениях центрами протонирования являются *мезо*-атомы, которые проявляют более основные свойства, чем внутрициклические атомы азота, поэтому первоначально протонирование идет по *мезо*-атому азота.

В таблице 2 представлены значения  $pK'_a$  исследуемых соединений в разных электронных состояниях, которые позволяют оценить влияние  $\beta$ -окта- и *мезо*- замещения порфиринового макроцикла, металла и

аксиального лиганда на основные свойства изученных соединений. Из таблицы 2 видно, что основность во всех электронных состояниях изменяется по мере замещения *мезо*-углеродов на более электроотрицательные атомы азота, причем при сравнении данных значений следует учитывать влияние не только центров протонирования, но и влияние металла и его экстралиганда.

Таблица 2.

Характеристики основности изученных соединений в хлороформе  
в различных электронных состояниях

Соединение	$pK(S_0)$	$pK(S_1)^{фк}$	$pK(S_3)^{фк}$	$pK(S_1)^{фл}$	Соединение	$pK(S_0)$	$pK(S_1)^{фк}$	$pK(S_3)^{фк}$	$pK(S_1)^{фл}$
ТФП *	5.4	6.1	9.8	5.8	FlнОФТАП	3.1	4.1	1.5	3.3
ОМеТФП *	8.4	8.1	10.9	8.2	PhInОФТАП	3	4	-1.76	3.2
ТФП	1.4	2.1	4.4	1.9	ClInОФТАП	2.4	3.4	0.7	2.5
ОМеТФП	1.7	1.5	3.6	1.3	BrInОФТАП	2.1	3.1	0.3	2.7
ClInДАПМе <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub>	2.6	4.1	6.7	2.7	BrAlОФТАП	1	2.8	0.7	1.2
ClGaДАПМе <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub>	1.4	2.9	3.2	1.8	ClGaОФТАП	<0.4			

\* растворитель этилацетат

Согласно величине  $pK_a$  последовательность уменьшения основных свойств в ряду комплексов с металлами следующая: In>Al>Ga (табл. 2), что согласуется с потенциалом ионизации атомов металлов (5.78, 5.98 и 6 эВ соответственно). В ряду галогенидных комплексов In(III) основные свойства *мезо*-атомов азота уменьшаются в ряду соединений с галогенами F>Cl>Br. Такой порядок основности коррелирует с изменением ионного характера связи индий-галоген. Во фторированом комплексе с наибольшей ионной связью на атоме индия локализован минимальный положительный заряд, что ослабляет  $\sigma$ -эффект координации, усиливает обратный дативный  $\pi$ -эффект и приводит к увеличению основности *мезо*-атомов азота. Если сравнивать  $pK_a$  основного и возбужденных состояний, то из табл. 2 видно, что основность ТФП и комплексов ДАП увеличивается как при возбуждении в  $S_1$ , так и в  $S_3$  состоянии, что соответствует перераспределению электронной плотности в этих переходах в направлении протоноакцепторных центров: пирролениновых атомов азота в ТФП и *мезо*-атомов в комплексах азапорфиринов. В случае  $\beta$ -замещенных ТФП основность возрастает при возбуждении в полосу  $S_0\alpha$ , которая связана с переносом электронной плотности на пирролениновые азоты, и незначительно уменьшается при возбуждении в  $S_1$  состояние, т.е. в  $Q$ -переходах электронная плотность на пирролениновых азотах уменьшается за счет перераспределения в пятичленных цикла. В комплексах ТАП электронная плотность увеличивается на *мезо*-атомах азота при возбуждении в  $S_1$  состояние и уменьшается при возбуждении в  $S_3$  состояние. Эти результаты

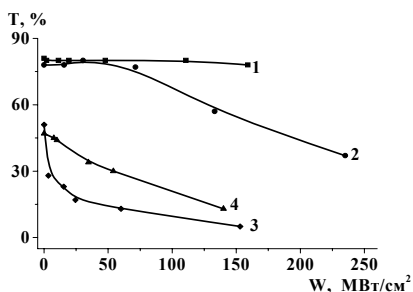
показывают, что при возбуждении реализуется сдвиг кислотно-основного равновесия, который при увеличении интенсивности возбуждения приводит к существенным изменениям оптических свойств, в том числе и к уменьшению пропускания мощного импульсного лазерного излучения.

Следует отметить еще одну особенность, обнаруженную при изучении спектрально-люминесцентных характеристик  $\beta$ -октазамещенных ТФП в хлороформе. Выявлена концентрационная зависимость: при концентрациях  $\leq 10^{-5}$  моль/л полосы  $S_{ore}$  сдвинуты в длинноволновую область, а количество  $Q$ -полос уменьшается по сравнению с растворами при  $C \geq 10^{-4}$  моль/л (табл. 1). С учетом результатов по кислотно-основному взаимодействию спектры поглощения ОМеТФП и ДФП при малых концентрациях ( $\leq 10^{-5}$  моль/л) соответствуют спектрам протонированных форм, а спектры поглощения  $\beta$ -замещенных ТФП при  $C \geq 10^{-4}$  моль/л соответствуют нейтральной форме. Такая зависимость связана с тем, что при уменьшении концентрации  $\beta$ -октазамещенных ТФП в хлороформе, который способен образовывать малые концентрации соляной кислоты ( $C \leq 10^{-6}$  моль/л), создаются условия для образования ИФ, т.к. основность внутрициклических атомов азота в соединениях ОМеТФП, ДФП, ДКФП увеличивается за счет электронодонорных свойств заместителей. Для ОВТФП подобной зависимости не наблюдается, что коррелирует с электроноакцепторной природой  $\beta$ -октазаместителя.

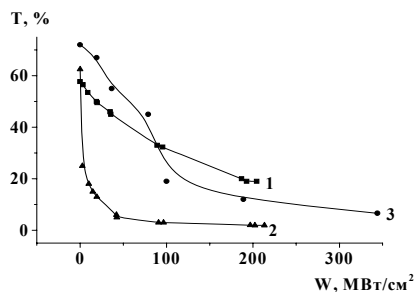
Из полученных спектрально-люминесцентных характеристик можно сделать вывод, что  $rK_a$  исследованных соединений при переходе в возбужденное состояние изменяется за счет перераспределения электронной плотности в тетрапиррольном макроцикле и зависит от степени локализации электронной плотности на протоноакцепторном центре, координирующего атома металла и его экстралиганда.

**В четвертой главе** изложены результаты воздействия интенсивного лазерного излучения на растворы исследуемых соединений, в результате которого наблюдается уменьшение пропускания излучения с увеличением его интенсивности (рис. 4.1 и 4.2). Значение интенсивности, при котором пропускание начинает уменьшаться, для каждого соединения разное: от  $W \approx 5$  МВт/см<sup>2</sup> до  $W \approx 100$  МВт/см<sup>2</sup>. Характер кривых зависимости пропускания от интенсивности также различен: с насыщением или с его отсутствием, либо с точками перегиба (рис. 4.1 и 4.2). Например, в случае  $CInDAIPMe_4Bu_4$  по мере увеличения интенсивности пропускание продолжает уменьшаться, при  $W = 150$  МВт/см<sup>2</sup> максимального поглощения лазерного излучения не достигнуто, т.е. возможно

поглощение излучения несколькими центрами (рис. 4.1). Для подкисленного раствора PhInOФТАП уменьшение пропускания обусловлено поглощением одного центра, поскольку при  $W \geq 50 \text{ МВт/см}^2$  изменений в зависимости  $T(W)$  не наблюдается (рис. 4.2 кр.2), отсутствие кислоты изменяет механизм поглощения мощного излучения (рис. 4.2 кр.1). Кривая зависимости пропускания от интенсивности для  $\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Фц}]_2$  при  $W \leq 200 \text{ МВт/см}^2$  имеет несколько точек перегиба, что говорит о конкуренции поглощения нескольких центров прежде, чем начнет преобладать один из них (рис.4.2 кр.3).



**Рис. 4.1.** Пропускание излучения  $2^{\text{nd}}$  гармоника Nd:YAG-лазера (1, 2); ХеСl-лазера (3, 4)  $\text{ClInДАПМе}_4\text{Вu}_4$  (1, 3) с добавлением  $\text{HCl}$ :  $n_{\text{HCl}}=0.12$  моль/л (2, 4) в зависимости от интенсивности



**Рис. 4.2.** Пропускание излучения ХеСl-лазера (1, 2) и 2-ой гармоника Nd:YAG-лазера (3) соединений в зависимости от интенсивности: 1 – PhInOФТАП; 2– PhInOФТАП+HCl; 3 –  $\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Фц}]_2$

Результаты изменения пропускания под действием оптического излучения приведены в таблице 3, из которой видно, что ослабление видимого излучения ТФП и его  $\beta$ -окта замещенными ТФП происходит эффективнее, чем УФ- излучения. В случае азапорфиринов наблюдается обратная зависимость.

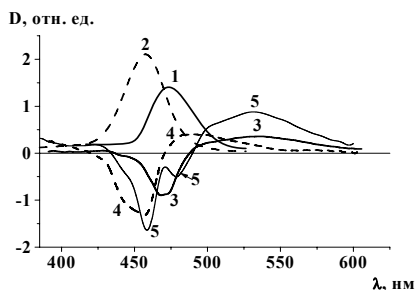
Таблица 3.

Значения коэффициентов ограничения изученных соединений в хлороформе

Соединение	ХеСl-лазер		$2^{\text{nd}}$ гармоника Nd:YAG-лазера		
	$T_0, \%$	КО ( $W=150 \text{ МВт/см}^2$ )	$T_0, \%$	КО ( $W=150 \text{ МВт/см}^2$ )	КО ( $W=225 \text{ МВт/см}^2$ )
ТФП (НФ)	70	1.2	70	3	4.8
ОМеТФП (НФ)	70	2.8	70	2.1	2.2
ДФП (НФ)	70	5.9			
ДФП (ИФ)	70	4	45	3	5.1
$\text{ClInДАПМе}_4\text{Вu}_4$ (НФ)	50	10.2	80	1.05	1.1
$\text{ClInДАПМе}_4\text{Вu}_4$ (ИФ)	50	3.6	80	1.4	2
PhInOФТАП (НФ)	60	2.5	70	3.8	4.2
PhInOФТАП (ИФ)	60	31.5			
$\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Фц}]_2$	60	21	70	4.8	7.2

Следует отметить, что пропускание видимого излучения нейтральными растворами ДАП практически не изменяется, а добавление кислоты ( $C_{\text{HCl}}=0.012$  моль/л) увеличивает КО, и наоборот, растворы ионной формы ДАП хуже поглощают мощное УФ- излучение, чем соответствующие нейтральные растворы ДАП (табл. 3). Таким образом, изменение пропускания лазерного излучения одним и тем же соединением зависит не только от длины волны возбуждения, но и от добавок, влияющих на кислотно-основное равновесие. Процессы присоединения и отрыва протона в возбужденном состоянии, в результате изменения  $pK_a$ , вносят изменения в механизм ограничения мощного лазерного излучения.

Для выяснения причины изменения КО и природы возбужденных состояний, ответственных за процессы поглощения мощного оптического излучения, было исследовано наведенное короткоживущее поглощение. На рис. 5 (кр. 3-5) приведены спектры поглощения для



**Рис. 5.** ЭСП (1, 2) и спектры НП (3-5) ОМеТФП  $C=3 \cdot 10^{-6}$  моль/л (1, 3) с добавлением ДМА  $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (2, 4, 5), в течение возбуждающего импульса (3, 4) и с временной задержкой 30 нс (5),  $W=25 \text{ МВт/см}^2$

нейтральной и ионной форм ОМеТФП. Спектр НП представлен оставшимся поглощением молекул в основном состоянии – кривая ниже оси абсцисс, и поглощением возбужденных молекул – кривая выше оси абсцисс. Как видно из рис.5, спектры различаются в зависимости от добавок и времени регистрации спектра. Например, максимум НП ионной формы ОМеТФП зарегистрированный в течение возбуждающего импульса, приходится на 530 нм (рис. 5 кр. 3), а нейтральной формы – на 490 нм (рис. 5 кр. 4). При этом оставшееся поглощение невозбужденных молекул (рис. 5 кр. 3, 4 ниже абсцисс) соответствует поглощению ИФ и НФ и совпадает с положением этих полос в стационарных спектрах поглощения (рис.5 кр.1 и 2 соответственно). С увеличением интенсивности возбуждения или концентрации соединений оптическая плотность в максимуме полосы наведенного поглощения возрастает без изменения формы спектра, а при 20-25 МВт/см<sup>2</sup> поглощение насыщается, что свидетельствует о принадлежности НП к одному типу возбужденных молекул, который отнесен к триплетному, что согласуется с литературными данными для родственных соединений. При зондировании с временной задержкой возбужденных растворов



ОМетФП, содержащих нейтральную форму, вместо полосы наведенного поглощения нейтральной формы на 490 нм (рис. 5 кр. 4), соответствующей этому раствору в течение возбуждающего импульса, наблюдается спектр ионной формы с максимумом на 530 нм (рис. 5 кр.5). То есть, через 30 нс после возбуждения раствора успевает полностью образовываться протонированную форму в Т-состоянии, при этом часть триплетно-возбужденных молекул дезактивируется в  $S_0$  состояние в ИФ, которая отсутствовала в исходном растворе в течение возбуждающего импульса, что согласуется с увеличением значения  $\rho K_a$  при возбуждении (табл. 2).

Значения квантовых выходов триплетных состояний приведены в таблице 4, из которой следует, что у всех  $\beta$ -октазамещенных ТФП, за исключением  $ClInOMeTfP$ , сравнительно низкие выходы в триплеты: даже в случае  $OBGTfP$   $\phi_T=0.74$ , хотя в этом соединении практически отсутствует флуоресценция. Эти же факты отмечаются и другими исследователями: например в работе Charlesworth P. и др, квантовый выход в триплетное состояние ДФП в метаноле (ионная форма)  $\phi_T=0.3$ . Более высокое значение  $\phi_T=0.44$  в данном случае связано с хлороформом, который содержит тяжелые атомы хлора и стимулирует интеркомбинационную конверсию. Качественное соответствие КО и выходов в триплеты для  $\beta$ -производных ТФП указывает на вклад в изменение пропускания Т-молекул, выход которых конкурирует с образованием протонированных форм.

Таблица 4.

Квантовый выход триплетных состояний тетрапиррольных соединений в хлороформе

Соединение	$\phi_T$	$\lambda_{\max}^{III}$ , нм	Соединение	$\phi_T$	$\lambda_{\max}^{III}$ , нм
OBGTfP (HФ)	0.74	545	ClInДАПMe <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub> (HФ)	0.60	640
ДФП (ИФ)	0.44	550	ClInДАПMe <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub> (ИФ)	0.55	645
ОМетФП (HФ)	0.59	490	FlнОФТАП (HФ)	0.5	550
ОМетФП (ИФ)	0.56	530	FlнОФТАП (ИФ)	$\cong 1$	532
ClInOMeTfP (HФ)	0.94	485	PhInОФТАП (HФ)	0.58	650
ClGaДАПMe <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub> (HФ)	0.25	600	PhInОФТАП (ИФ)	0.77	650

Оценки квантовых выходов АП в Т-состояния ( $\phi_T$ ), приведенные в таблице 4, согласуются с флуоресцентными характеристиками. Наименьшее значение  $\phi_T=0.25$  получено для  $ClGaДАПMe_4Bu_4$ , флуоресцирующего более эффективно по сравнению, например, с  $ClInДАПMe_4Bu_4$ , для которого  $\phi_T$  выше за счет более высокой интерконверсии обусловленной присутствием индия в структуре комплекса. Протонированные формы комплексов тетразапорфиринов излучают менее эффективно, и их  $\phi_T$  выше по сравнению с нейтральными. Более высокие выходы в триплеты ионных форм комплексов тетразапорфирина обеспечивают увеличение КО для ИФ, т.е.

ответственными за уменьшение пропускания мощного лазерного излучения являются триплетные молекулы ТАП в ионной форме, концентрация которых при мощном лазерном возбуждении увеличивается за счет увеличения  $rK_a$  в возбужденном состоянии.

В случае дифталоцианиновых комплексов поглощение молекул в  $S_0$ - состоянии в возбужденном объеме отсутствует – спектр регистрируется только выше оси абсцисс. Это может быть обусловлено как полным 100% переходом молекул в Т-состояние, так и наличием в растворе изначально нескольких форм, равновесие между которыми может меняться вследствие возбуждения, что согласуется с отсутствием явных полос поглощения в возбужденном состоянии – оно неселективное и является причиной увеличения поглощения импульсного излучения во всей видимой области. Следует отметить, что интенсивность наведенного поглощения ДФц увеличивается с задержкой, т.е. увеличение поглощения для более длинных импульсов (сотни нс) будет еще выше, причем для всей видимой области.

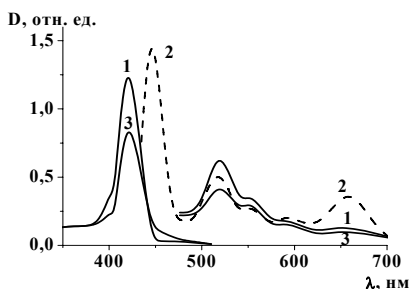
Проведенные исследования показали, что существенную роль в ослаблении лазерного излучения играет возможность образования фотопротонированных форм тетрапиррольных молекул за счет увеличения  $rK_a$  при возбуждении. Однако это недостаточное условие, из сравнения значений КО и квантовых выходов в триплетные состояния видно, что для эффективного поглощения лазерного излучения (т.е. увеличения КО) следует выбирать соединения с высоким  $\phi_T$ .

**Пятая глава** посвящена изучению фотопревращений тетрапиррольных соединений при мощном лазерном возбуждении. Изучены изменения спектрально-люминесцентных характеристик ряда соединений в хлороформе и этилацетате под действием ХеСл и 2<sup>ой</sup> гармоники Nd:YAG лазеров (рис. 6, табл. 5).

При облучении 2<sup>ой</sup> гармоникой Nd:YAG нейтральных растворов ТФП и ZnТФП в хлороформе наблюдаются изменения в спектрах поглощения и флуоресценции, которые соответствуют образованию ионных форм, в результате увеличения основных свойств при возбуждении, причем в темновых условиях спектры, как правило, возвращаются назад к нейтральной форме (полностью или частично).

Квантовый выход фотохимических превращений зависит от протодонорных и протонакцепторных добавок в хлороформ. На рис. 6 эти процессы с изменениями электронных спектров поглощения продемонстрированы на примере ТФП в хлороформе, который претерпевает фотохимические превращения с образованием протонированных форм, квантовый выход таких превращений  $\phi=10^{-2}$ . В отличие от растворов нейтральных форм ИФ ТФП практически не

испытывает фотопревращений  $\varphi \leq 2 \cdot 10^{-6}$ . При добавлении диметиламина, который затрудняет существование в растворе протонированных форм



**Рис. 6.** Электронные спектры поглощения ТФП в хлороформе с ДМА  $C_{\text{ДМА}}=4 \cdot 10^{-4}$  моль/л (3); 1 – до облучения; 2, 3 – после облучения 2<sup>ой</sup> гармоникой Nd:YAG лазера

молекул ТФП, фотохимические превращения осуществляются за счет роста поглощения в области 450 и 705 нм (в виде «плеча»), однако спектра, соответствующего протонированной форме ТФП, не образуется (рис. 6 кр.3). Квантовый выход фотопревращений в этом случае  $\varphi=2.6 \cdot 10^{-3}$  и близок к литературным данным для фотопревращений ТФП в галогенсодержащем растворителе ( $\text{CCl}_4$ ), где в качестве первичного этапа предполагается фотоперенос

электрона с образованием катион-радикала ТФП с его последующими превращениями.

С другой стороны, при облучении этим же излучением растворов ТФП и ZnТФП в этилацетате изменений в спектрах поглощения и флуоресценции не наблюдается, причем суммарная поглощенная энергия возбуждения была больше, чем в случае растворов с хлороформом, т.е. существенная роль в фотопревращениях принадлежит хлороформу, в котором при облучении образуется соляная кислота и фосген. Исследования других тетрапиррольных соединений показали, что в результате облучения азапорфиринов и дифталоцианинов в хлороформе также наблюдается переход от нейтральной формы молекул к ионной, причем спектры поглощения облученных комплексов ДФц совпадают со спектрами так называемой окисленной формы и полностью соответствуют спектральным характеристикам ДФц, полученным при добавлении HCl.

В таблице 5 приведены значения квантовых выходов фотопревращений НФ и ИФ тетрапиррольных соединений в хлороформе, из которой видно, что под действием УФ-излучения ( $W \approx 45 \text{ МВт/см}^2$ ) фотостабильность диазапорфиринов зависит от центрального атома металла, что согласуется с квантовыми выходами в T-состояния и характеристиками основности этих соединений в  $S_3$  состоянии (табл. 2), где индиевые комплексы ДАП обладают большими  $rK_a$ , поэтому фотохимические превращения с образованием протонированной формы осуществляются более эффективно по сравнению с галлиевыми комплексами ДАП.

Таблица 5.

Значения квантовых выходов фотопревращений соединений в хлороформе

Соединение	XeCl-лазер		2 <sup>ая</sup> гармоника Nd:YAG-лазера	
	$\phi$	W, МВт/см <sup>2</sup>	$\phi$	W, МВт/см <sup>2</sup>
СInДАПМе <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub> (НФ)	$8.6 \cdot 10^{-4}$	45		
СInДАПМе <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub> (ИФ)	$9.2 \cdot 10^{-4}$	45		
СlGaДАПМе <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub> (НФ)	$4.3 \cdot 10^{-4}$	45		
СlGaДАПМе <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub> (ИФ)	$2.5 \cdot 10^{-4}$	45		
Lu[(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> Фц] <sub>2</sub> (НФ)	$2.4 \cdot 10^{-2}$	150	$2.2 \cdot 10^{-4}$	300
	$4.6 \cdot 10^{-2}$	10	$6.2 \cdot 10^{-4}$	45

Соответствия выхода фотопревращений и характеристик основности возбужденных тетрапиррольных молекул не противоречат точке зрения о существенной роли хлороформа в фотопревращениях тетрапиррольных соединений. Замедление фотопревращений дифталоцианинов и тетразапорфиринов (табл.5) при увеличении интенсивности возбуждения согласуется с точкой зрения о существенной роли хлороформа в фотопревращениях тетрапиррольных соединений. Возросшее поглощение тетрапиррольных молекул при интенсивном возбуждении уменьшает долю излучения, которое поглощается хлороформом, а населенность фотореактивного возбужденного состояния при мощном возбуждении уменьшается за счет расселения по каналам перепоглощений.

Полученные результаты показали, что схема фотохимических превращений тетрапиррольных соединений существенно зависит от растворителя и наличия электронодонорных и электроноакцепторных добавок, которые влияют на значения  $rK_a$  порфириновых молекул при кислотно-основном взаимодействии со средой.

## ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Методами электронной спектроскопии установлена зависимость  $rK_a$  тетрапиррольных соединений в основном и возбужденных состояниях от строения порфиринового макроцикла. Показано, что основность  $\beta$ -октазамещенных ТФП (ОМеТФП, ДФП) по пирролениновым атомам азота выше по сравнению с незамещенным ТФП. В азапорфинах центрами протонирования являются *мезо*-атомы азота, при этом основность диазапорфиринов выше, чем терзапорфиринов, особенно в возбужденных состояниях. При возбуждении в  $S_1$  состояние основность увеличивается для азапорфиринов и ТФП и уменьшается для  $\beta$ -октазамещенных ТФП по

сравнению с основным состоянием. При возбуждении в  $S_3$ - состояние, соответствующее полосе *Sore*, основность увеличивается для ТФП, его  $\beta$ -октазамещенных и диазапорфиринов, и уменьшается для тетрапорфиринов.

2. Экспериментально установлено влияние центрального атома металла и экстралиганда на  $pK_a$  комплексов азапорфирина в основном и возбужденном состоянии, которая убывает в рядах:  $In > Al > Ga$  и  $F > Cl > Br$ , в результате  $FIn$  – наилучший донор электронной плотности в тетрапиррольное кольцо.

3. Впервые показано, что короткоживущее (10 нс) наведенное поглощение  $\beta$ -октазамещенных ТФП обусловлено поглощением триплетных молекул в нейтральной и ионной формах. Фотоперенос протона от растворителя на тетрапиррольный цикл характеризуется несколько большим временем, чем образование Т-молекул. Ослабление мощного импульсного излучения наносекундной длительности растворами тетрапиррольных соединений связано с поглощением триплетно-возбужденных молекул, а также ионных и нейтральных форм, образующихся за счет изменения  $pK_a$  при возбуждении.

4. Методом импульсного фотолиза установлено, что увеличение интенсивности наведенного поглощения ДФц с увеличением времени задержки регистрации позволяет использовать изученные соединения для ослабления не только наносекундных лазерных импульсов, но и мощных импульсов большей (например, микросекундной) длительности во всей видимой области.

5. Впервые спектроскопическими методами показано, что фотохимические превращения тетрапиррольных соединений в хлороформе происходят через образование фотопротонированных форм молекул, которые после темнового периода частично восстанавливаются до нейтральной формы. Протоноакцепторные добавки уменьшают эффективность фотопревращений, с увеличением интенсивности возбуждения фотопревращения замедляются.

#### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Savenkova N.S., Kuznetsova R.T., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Mayer G.V., Shatunov P.A. Spectroscopy of ionic and neutral forms of some substituted porphyrins in ground and excited states // *Journal of Molecular Structure*. – 2006. – V.787. – P.184-190 (7/4.5).

2. Кузнецова Р.Т., Савенкова Н.С., Майер Г.В., Шатунов П.А., Семейкин А.С. Физико-химические свойства тетрафенилпорфирина, его октазамещенных и комплексов с металлами в основном и возбужденном состояниях // *Оптика атмосферы и океана*. – 2004. – Т.17. – №2-3 – С.171-178 (8/5.6).

3. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Лапин И.Н., Светличный В.А., Майер Г.В., Шатунов П.А. Спектрально-люминесцентные свойства некоторых порфириновых соединений в разных электронных состояниях // *Оптика и спектроскопия*. – 2005. – Т.99. –

№5 – С.783-790 (8/5.5).

4. Савенкова Н.С. Ограничение мощного лазерного излучения производными азпорфирина, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2005. – №6. – С.93-94 (2/1.6).

5. Кузнецова Р.Т., Савенкова Н.С., Копылова Т.Н., Резниченко А.В., Тавризова М.А. Спектроскопическое изучение переноса протона в основном и возбужденном состояниях производных кумарина // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37. – № 4 – С. 287-293 (7/4.9).

6. Savenkova N., Kuznetsova R., Manekina J., Ermolina E., Mayer G., Arabei S., Pavich T., Soloviov K., Kalashnikova I., Tomilova L. Limitation of power laser radiation by derivatives of phtalocyanine in solutions and silica matrices // Journal of Porphyrins and Phtalocyanines. – 2006. – V.10. –P.857 (1/0.8).

7. Savenkova N.S., Okorokova E.V., Klueva O.G., Kuznetsova R.T., Lapin I.N., Svetlichny V.A., Stuzhin P.A., Ivanova S.S. Limitation of power laser radiation by some azaporphyrins derivatives, spectral-luminescence and photochemical properties in different electronic states // Russian – Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies: Proceeding. – Tomsk, Russia, 2004. – P.288-292 (5/3.8).

8. Savenkova N.S., Kuznetsova R.T., Okorokova E.V., Svetlichnyi V.A., Mayer G.V., Kalashnikova I.P., Tomilova L.G. Spectroscopic investigation of new bis(phthalocyaninato)lanthanide complexes for optical limitation of powerful laser radiation // Advanced Optoelectronics and Lasers: Proceedings of 2-th International Conference. – Yalta, Crimea South Coast, Ukraine, 2005. – V.2. – P.23-26 (4/3).

9. Савенкова Н.С. Спектрально-люминесцентные свойства тетрафенилпорфиринов // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы III Региональной студенческой научно-практической конференции –Томск, 2002. – С.98-100 (3/2.3).

10. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Васильев А.В., Майер Г.В. Нелинейно-оптические и фотохимические характеристики  $\beta$ -октазамещенных производных тетрафенилпорфирина при мощном лазерном возбуждении // Химия порфиринов и их аналогов: Труды IX Международной конференции – Суздаль, 2003. – С.155-156 (2/1.3).

11. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Семейкин А.С., Шатунов П.А. Физико-химические свойства некоторых производных порфирина в основном и фотовозбужденном состояниях // Материалы Международной конференции, посвященной 125-летию ТГУ, 75-летию СФТИ и 50-летию РФФ ТГУ. – Томск, 2003. – С.320-323 (4/2.3).

12. Savenkova N., Kuznetsova R., Mayer G., Lapin I., Svetlichyi V., Shatunov P. Spectroscopy of ionic and neutral forms of some substituted at the ground and excited states // Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts XXVII European Congress – Krakow, Poland, 2004. – P.212 (1/0.6).

13. Савенкова Н.С., Огорокова Е.В., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Стужин П.А., Иванова С.С., Шатунов П.А. Влияние структуры на фотофизические и фотохимические свойства производных порфирина // Химия порфиринов и родственных соединений: Тезисы шестой школы-конференции молодых ученых стран СНГ – Санкт-Петербург, 2005. – С.80-81 (2/1.4).

14. Кузнецова Р.Т., Савенкова Н.С., Майер Г.В., Семейкин А.С., Стужин П.А., Иванова С.С., Шатунов П.А., Павич Т.А., Арабей С.М., Соловьев К.Н. Ограничение мощного оптического излучения соединениями порфиринового ряда // Химия порфиринов и родственных соединений: Тезисы шестой школы-конференции молодых ученых стран СНГ по – Санкт-Петербург, 2005. – С.19-21 (3/1.5).