

УДК 535.37+539.19+540.145

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАЗНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 2005 г. Н. С. Савенкова\*, Р. Т. Кузнецова\*, И. Н. Лапин\*,  
В. А. Светличный\*, Г. В. Майер\*, П. А. Шатунов\*

\*Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова  
при Томском государственном университете, 634050, Томск, Россия

\*\*Ивановский химико-технологический университет, 153460, Иваново, Россия

Поступила в редакцию 15.10.2004 г.

В окончательной редакции 25.04.2005 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства некоторых производных тетрафенилпорфирина при разных концентрациях, отнесены спектры нейтральных и ионных форм, определены квантовые выходы обычной и в некоторых случаях коротковолновой флуоресценции из высоковозбужденных состояний. Определены спектры наведенного поглощения из возбужденных состояний, возникающие во временном диапазоне десятков наносекунд, оценены квантовые выходы триплетных молекул. Высказаны предположения о механизме фотопревращений некоторых порфиринов в хлороформе.

### ВВЕДЕНИЕ

Важная биологическая роль производных порфина и все более широкое практическое их применение связаны с уникальными свойствами этих соединений, обусловленными наличием у порфиринового макроцикла сложной разветвленной системы сопряженных связей. Большое значение имеет также центральный атом: его природа, зарядовое и спиновое состояния, способность к образованию дополнительных координационных связей. Поскольку порфириновые соединения являются основой многих биологических объектов и живых организмов, взаимодействие этих соединений с электромагнитным излучением УФ, видимого и ИК диапазонов позволяет изучать проблемы фотосинтеза, создавать и совершенствовать методики ранней диагностики и лечения многих заболеваний [1, 2].

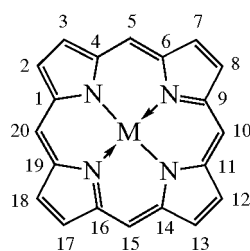
С практической точки зрения очень важно, что порфирины и их комплексы с металлами обладают повышенной устойчивостью в основном состоянии в форме катион- и анион-радикалов, а также в фотовозбужденных состояниях. Эти особенности позволяют использовать производные порфина для оптического ограничения (ОО) мощных лазерных импульсов, т.е. быстрого (в течение импульса) увеличения их поглощения при достаточно высоком начальном линейном пропускании (60–80%) [3]. В настоящее время ведется интенсивное изучение механизма ОО энергии мощного лазерного излучения [3–7]. В основе этого механизма лежит явление насыщенного эффективного поглощения света с возбужденных

электронно-колебательных уровней молекул. При больших удельных мощностях падающего на среду излучения дополнительно к процессам насыщенного поглощения из возбужденного состояния добавляются процессы, связанные с обратимым образованием ионных форм, а также нелинейным изменением показателя преломления среды, приводящие к самодефокусировке излучения и фотоиндуцированному рассеянию [4].

В связи с этим очень важна связь структуры и свойств молекул, взаимодействующих с оптическим излучением в разных электронных состояниях, поэтому целью данной работы является изучение физико-химических свойств некоторых порфириновых соединений в основном и возбужденном состояниях спектроскопических методов.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

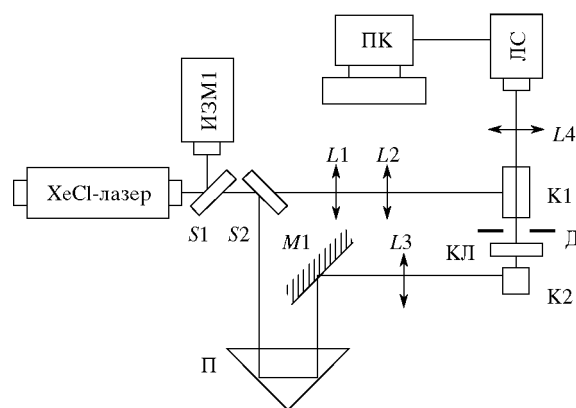
В качестве объектов исследования выбраны свободные основания октазамещенных тетрафенилпорфирина (ТФП) и комплексы некоторых из них с металлами, методика синтеза которых описана в [8]. Выбор этих соединений для изучения спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств обусловлен, с одной стороны, необычной структурой искаженных порфириновых циклов  $\beta$ -октазамещенных ТФП, которые моделируют порфирины живых организмов [9, 10], и практическим применением этих соединений в качестве оптических ограничителей [7, 8], с другой стороны. Структурные формулы исследован-



**Рис. 1.** Структурные формулы и обозначение исследованных порфиринов. 1 – тетрафенилпорфирин (ТФП):  $M - H_2$ ; 5, 10, 15, 20 –  $C_6H_5$ ; 2 – цинктетрафенилпорфирин (МТФП):  $M - Zn$ ; 5, 10, 15, 20 –  $C_6H_5$ ; 3 – европийтетрафенилпорфирин (ЕуТФП):  $M - Eu$ ; 5, 10, 15, 20 –  $C_6H_5$ ; 4 – хлориндийтетрафенилпорфирин (СInТФП):  $M - (Cl)In$ ; 5, 10, 15, 20 –  $C_6H_5$ ; 5 – октаметилтетрафенилпорфирин (ОМеТФП):  $M - H_2$ ; 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 –  $CH_3$ ; 5, 10, 15, 20 –  $C_6H_5$ ; 6 – хлориндийоктаметилтетрафенилпорфирин (СInОМеТФП):  $M - (Cl)In$ ; 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 –  $CH_3$ ; 5, 10, 15, 20 –  $C_6H_5$ ; 7 – октабромтетрафенилпорфирин (ОВгТФП):  $M - H_2$ ; 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 –  $Br$ ; 5, 10, 15, 20 –  $C_6H_5$ ; 8 – додекафенилпорфирин (ДФП):  $M - H_2$ ; 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 17, 18, 20 –  $C_6H_5$ ; 9 – додекакис(4-фенилфенил)порфирин (ДКФП):  $M - H_2$ ; 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 17, 18, 20 –  $C_6H_4-C_6H_5$ .

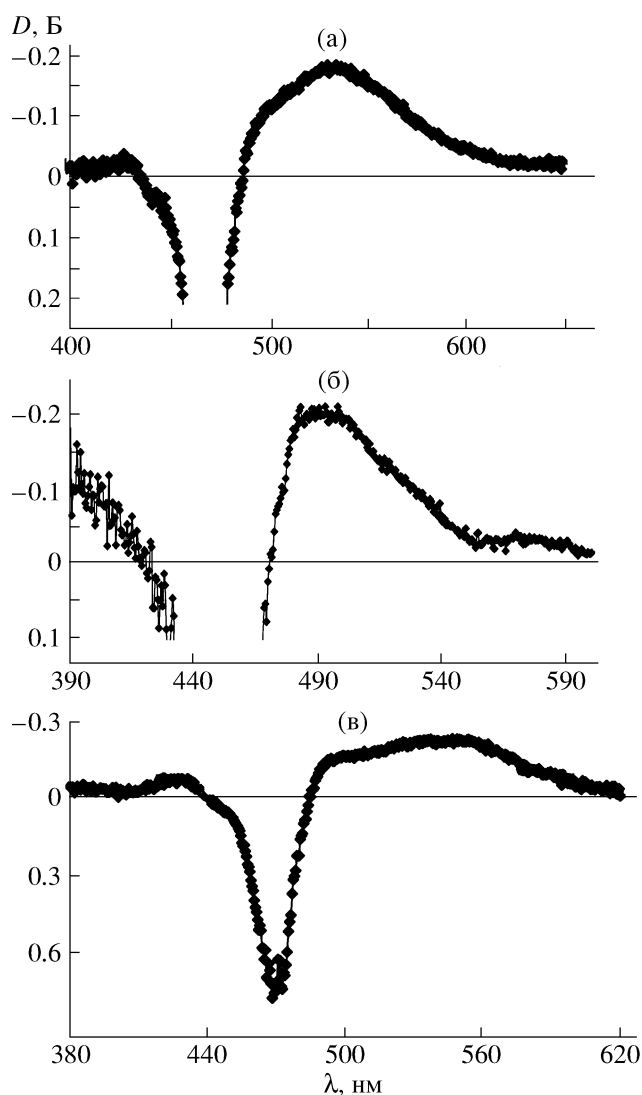
ных соединений приведены на рис. 1. В качестве растворителей использовались хлороформ и этилацетат. Добавки соляной кислоты (НС1) и диметиламина (ДМА) (все растворители и добавки марки ХЧ) применялись для идентификации формы молекулы (нейтральной или ионной).

Спектры короткоживущего наведенного поглощения регистрировали с помощью оригинальной установки лазерного фотолиза (рис. 2), где в качестве источника возбуждения использовался ХеС1-лазер с параметрами: длина волны возбуждения 308 нм, энергия импульса до 40 мДж, длительность импульса 12 нс, плотность мощности излучения ( $W$ ) сфокусированного на кювете с раствором исследуемого соединения доходит до 25–30 МВт/см<sup>2</sup>. Зондирование осуществлялось красителями, флуоресцирующими в области 380–700 нм в течение возбуждающего импульса, либо с задержкой 28 нс от начала возбуждения. Регистрация зондирующего излучения через невозбужденную и возбужденную исследуемую среду, а также ее флуоресценция при лазерном возбуждении осуществлялись с помощью лазерного спектрометра фирмы “Real” с последующей компьютерной обработкой сигналов для получения спектра наведенного поглощения. Логарифм отношения интенсивностей сигналов, прошедших через возбужденный (за вычетом сигнала флуоресценции) и невозбужденный раствор красителя, характеризует поглощение возбужденного раствора (наведенное поглощение) на выбранной длине волны в течение импульса возбуждения или с задержкой 28 нс после начала возбуждения.



**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки для измерения наведенного поглощения. L1, L2 – цилиндрические линзы; L3, L4 – сферические линзы; КЛ – коллиматор; M1 – зеркало; П – призма ПВО; S1, S2 – светоделительные пластины; Д – диафрагма; K1 и K2 – кюветы с исследуемым и зондирующим растворами; ИЗМ1 – микрокалориметр; ЛС – лазерный спектрометр; ПК – персональный компьютер.

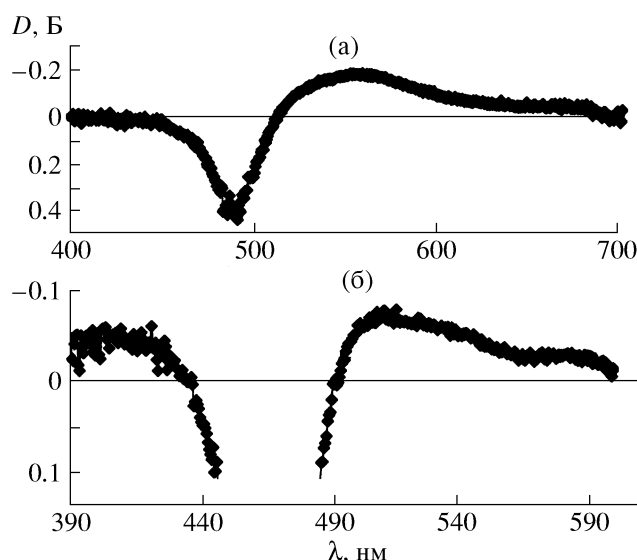
Квантовый выход молекул в триплетном состоянии оценивается отношением концентрации молекул, перешедших в триплетное состояние ( $C_T$ ) в течение возбуждающего импульса  $\Delta t = 12$  нс, к концентрации молекул, находящихся в начальный момент возбуждения (на переднем фронте импульса возбуждения) в синглетном  $S_1$ -состоянии. Предполагалось, что в начальный момент возбуждения излучением с  $W = 20\text{--}25$  МВт/см<sup>2</sup>, которое используется при определении спектров наведенного поглощения, все молекулы, находящиеся в возбуждаемом растворе (их концентрация  $C_0$ ), переходят в  $S_1$ -состояние. Далее часть возбужденных молекул переходит в  $T$ -состояние, их концентрация ( $C_T$ ), поддерживается в течение возбуждающего импульса, так как после наведенного поглощения в триплетном канале молекулы за  $10^{-13}\text{--}10^{-12}$  с релаксируют в нижнее  $T$ -состояние (замедленная флуоресценция в эксперименте не наблюдается). Другая часть молекул из  $S_1$ -состояния дезактивируется излучательным или безызлучательным путем за время  $\Delta t \approx 10^{-10}$  с, переходя в основное  $S_0$ -состояние, за исключением молекул, “задержавшихся” в  $T$ -состоянии. Поэтому в течение импульса в возбужденном объеме мы наблюдаем уменьшенную концентрацию молекул в  $S_0$ -состоянии ( $C_0^*$ ), которая регистрируется по уменьшению поглощения в максимуме полосы  $S_{0pe}$  в спектре наведенного поглощения (оптическая плотность ниже оси абсцисс на рис. 3 и 4).  $C_0^* = D_{S_{0pe}}^* / \epsilon_{S_{0pe}} I$ , где  $D_{S_{0pe}}^*$  – оптическая плотность в максимуме полосы  $S_{0pe}$  в



**Рис. 3.** Спектры наведенного поглощения ОМеТФП в растворе в хлороформе (а, в), в хлороформе с добавлением ДМА 0.3% ДМА (б). Интенсивность возбуждения  $W = 25$  МВт/см<sup>2</sup>. Время регистрации: в течение возбуждающего импульса (а, б); зарегистрированные с временной задержкой 28 нс (в).  $C_{\text{ОМеТФП}}: 3 \times 10^{-6}$  (а);  $2 \times 10^{-5}$  (б);  $4 \times 10^{-6}$  моль/л (в).

спектре наведенного поглощения,  $\epsilon_{\text{Соре}}$  – коэффициент экстинкции в максимуме полосы Соре в стационарном спектре поглощения,  $l$  – длина оптического пути в возбужденном объеме. Концентрация триплетных молекул  $C_T = C_0 - C_0^*$ . Тогда квантовый выход в триплеты будет равен отношению концентрации молекул в триплетном состоянии к начальной концентрации молекул  $\Phi_T = C_T/C_0$ .

Следует отметить, что интенсивность возбуждения должна быть близка к области насыщения наведенного поглощения, которая в нашем эксперименте наблюдается при 20–25 МВт/см<sup>2</sup>. При меньших интенсивностях концентрация  $C_0$  в синг-



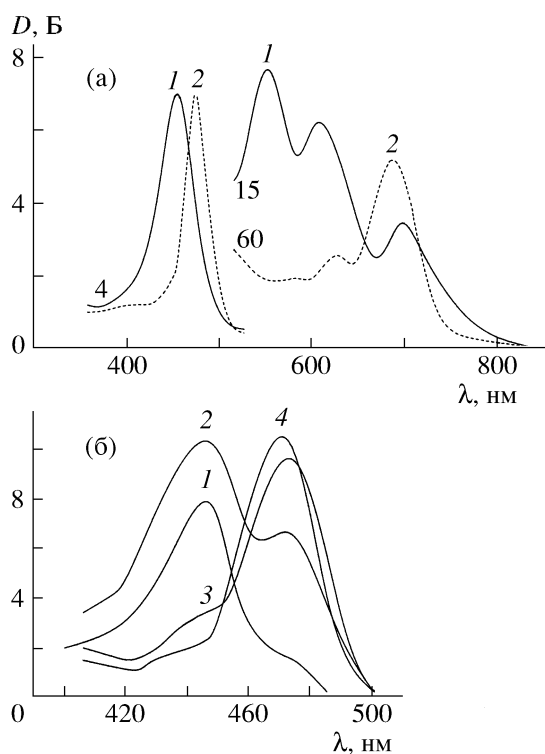
**Рис. 4.** Спектры наведенного поглощения ДФП, измеренные в течение возбуждающего импульса в хлороформе (а); в хлороформе с добавлением 0.3% ДМА (б). Интенсивность возбуждения  $W = 25$  МВт/см<sup>2</sup>.  $C_{\text{ДФП}} = 3 \times 10^{-6}$  моль/л.

летно-возбужденном состоянии может быть не достигнута из-за недостатка возбуждающих квантов.

При таком подходе значение  $D_{\text{Соре}}^*$  может быть слегка заниженным на величину  $T$ - $T$ -поглощения в этой области, так как кривые на рис. 3 и 4 дают суммарный спектр. Проведенные оценки показывают (если полагать, что спектр  $T$ - $T$ -поглощения в области полосы Соре изменяется “плавно”), что эта погрешность не превышает 10–15%, как видно на рис. 4в и 5а. С учетом еще и других факторов (определение  $C_0$ ) мы приводим общую относительную погрешность этого метода, равную 15–20%.

Стационарные спектры поглощения измерялись с помощью спектрофотометра “Specord M-40”, спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре “Hitachi-850”.

Квантовые выходы флуоресценции из  $S_1$ , а также из более высоковозбужденных синглетных состояний (ВВСС) ( $\gamma_{\text{фл}}$ ) определялись по обычной методике, описанной в [11, 12]. В качестве эталонов использовались люминофоры с известными значениями квантовых выходов, флуоресцирующих в той же области, что и исследуемые соединения при возбуждении в длинноволновую полосу ( $\lambda_{\text{в}} = 526$  нм) и область полос Соре ( $\lambda_{\text{в}} = 400$  нм). В качестве эталона для определения квантовых выходов обычной флуоресценции был использован раствор красителя Нильского синего в этаноле ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} = 672$  нм,  $\gamma_{\text{фл}} = 0.23$ ) [13]. Для определе-



**Рис. 5.** Стационарные спектры поглощения ОМеТФП в растворах в хлороформе (а) и в этилацетате (область полосы Сорe) (б).  $C_{\text{ОМеТФП}} = 2 \times 10^{-4}$  (1а, 1б),  $10^{-5}$  (2а),  $5 \times 10^{-5}$  (2б, 4б),  $10^{-6}$  моль/л (3б). Добавка HCl (0.01%) – 4б.

ния квантовых выходов коротковолновой флуоресценции в области 440–480 нм эталонами служили растворы Кумарина 1 ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} = 450$  нм,  $\gamma_{\text{фл}} = 0.73$ ) и Кумарина 102 в этаноле ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} = 475$  нм,  $\gamma_{\text{фл}} = 0.95$ ) [14]. Погрешность определения квантового выхода по этому методу составляет 10%.

Для оценки времени жизни ВВСС  $\tau_{\text{изл}}$  необходимо знать отношение абсолютного квантового выхода флуоресценции для перехода  $S_n \rightarrow S_0$  к радиационной константе для того же перехода:  $\tau_{\text{изл}} = (1/k_{\text{рад}})\gamma_{\text{фл}}$  [15]. Последнюю можно определить из интеграла полосы поглощения для перехода  $S_n \leftarrow S_0$ :  $k_{\text{рад}} = 2.9 \times 10^{-9} \nu^2 \epsilon_{\nu} \Delta \nu_{1/2}$ , [16]. Погрешность оценки  $\tau_{\text{изл}}$  в этом случае (при правильном отнесении полосы поглощения к данному переходу) определяется ошибкой в определении квантового выхода флуоресценции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

*Стационарные спектры поглощения и люминесценции.* На рис. 5 и в табл. 1 приведены спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики исследованных порфиринов в срав-

нении с незамещенным ТФП. Из этих результатов видно, что металлокомплексы ТФП в отличие от свободного основания флуоресцируют не только из нижнего возбужденного  $S_1$ -состояния, но и из состояния, которому соответствует полоса Сорe, при этом время жизни этого состояния составляет десятки пикосекунд. Значения квантового выхода флуоресценции и времени жизни флуоресцентного состояния ТФП, а также положение коротковолновой флуоресценции ZnТФП в пределах погрешности согласуются с данными, приведенными в работах [17, 18] для этих соединений, что свидетельствует о достоверности и других результатов, полученных по этой же методике. Причины наличия и отсутствия коротковолновой флуоресценции в порфириновых молекулах при ультрафиолетовом и ступенчатом возбуждении обсуждаются в [7, 15, 17], в данном случае приведен только факт ее обнаружения при разном возбуждении и количественные характеристики. Эффективность обычной длинноволновой флуоресценции зависит от длины волны возбуждения: как правило, выше при возбуждении в полосе Сорe (за исключением ТФП, где она практически одинакова, и С1InТФП). Приведенные в последнем столбце табл. 1 значения  $\tau_{\text{изл}}$  свидетельствуют о сложной фотофизике порфириновых молекул. Наряду с коротковолновым пикосекундным излучением из высоковозбужденных состояний регистрируется обычная флуоресценция из  $S_1$ -состояния, длительность которой составляет доли наносекунды. Следует отметить, что в зависимости от длины волны возбуждения  $\gamma_{\text{фл}}$  и  $\tau_{\text{изл}}$  обычной флуоресценции в некоторых случаях существенно различаются (больше пределов погрешности).

Спектры поглощения и излучения октапроизводных ТФП изменяются в зависимости от концентрации в отличие от незамещенного ТФП. Это может быть обусловлено как их ассоциацией, так и другими специфическими взаимодействиями с растворителем как показано в [19]. Используя донор протонов – соляную кислоту и протон-акцепторную добавку – сильное основание диметиламин (ДМА), мы установили, что при концентрации  $C > 10^{-4}$  моль/л октаметилтетрафенилпорфирин (ОМеТФП) и додекафенилпорфирин (ДФП) существует в нейтральной, а при  $C < 10^{-5}$  моль/л в катионной форме (рис. 5). Это согласуется с литературными данными о спектральных характеристиках нейтральной и катионной форм подобной молекулы октаэтилтетрафенилпорфирина (ОEtТФП) в бензоле и метаноле [20].

Нейтральной форме соответствует спектр поглощения с максимумом полосы Сорe сдвинутым в более коротковолновую область, например для ОМеТФП в хлороформе – до 455 нм, по сравнению с  $\lambda_{\text{макс}} = 474$  нм для ионной формы. Введение

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные и фотофизические свойства производных ТФП

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$ , л/моль см	$k_{\text{рад}}$ , с <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ ( $\lambda_{\text{возб}}$ ), нм	$\gamma_{\text{фл}}$	$\tau_{\text{изл}}$ , с
ТФП в этилацетате	413 (Core)	400000				
	513	18400				
	546	8000				
	590	5100		652 (400)	0.099	$1.4 \times 10^{-8}$
	650	5400	$7.2 \times 10^6$	652 (526)	0.106	$1.5 \times 10^{-8}$
ZnТФП в этилацетате	420 (Core)	472000	$4.3 \times 10^8$	430 (400)	0.024	$5.6 \times 10^{-11}$
	557	15600	$1.2 \times 10^7$	597 (400)	0.077	$6.4 \times 10^{-9}$
				600 (526)	0.056	$4.8 \times 10^{-9}$
EuТФП в этилацетате	425 (Core)	348000	$3.6 \times 10^8$	455 (400)	0.004	$1.1 \times 10^{-11}$
	559	16500	$1.1 \times 10^7$	648 (400)	0.041	$3.7 \times 10^{-9}$
				650 (526)	0.03	$2.7 \times 10^{-9}$
СInТФП в этилацетате	424 (Core)	484000	$3.9 \times 10^8$	432 (400)	0.005	$1.3 \times 10^{-11}$
	541	15600	$4 \times 10^7$	605 (400)	0.005	$1.25 \times 10^{-10}$
				602 (526)	0.04	$3.9 \times 10^{-9}$
				475 (400)	0.0007	$2.3 \times 10^{-12}$
СInОМеТФП в хлороформе	452 (Core)	194000	$3 \times 10^8$	675 (400)	0.009	$1 \times 10^{-9}$
	633	9400	$9 \times 10^6$	675 (526)	0.005	$5.5 \times 10^{-10}$
ОМеТФП (НФ) в хлороформе $C = 2 \times 10^{-4}$ моль/л	455 (Core)	187500	$2.6 \times 10^8$	490 (400)	не определена	
	555	11250				
	602	8500		740 (526)	0.005	$3.5 \times 10^{-10}$
	694	4750	$1.43 \times 10^7$	740 (308)	не определена	
ОМеТФП (ИФ) в хлороформе $C \leq 10^{-6}$ моль/л	474 (Core)	350000	$4.5 \times 10^8$	490 (400)	0.0003	$6.6 \times 10^{-13}$
	633	19200				
	685	41700	$2.6 \times 10^7$	715 (400)	0.018	$6.9 \times 10^{-10}$
ДФП (НФ) в хлороформе $2 \times 10^{-4}$ моль/л	467 (Core)	176000	$3.9 \times 10^8$	510 (400)	0.0007	$1.8 \times 10^{-12}$
	562	12000				
	617	10300		745 (400)	0.012	$5.7 \times 10^{-10}$
	714	7900	$2.1 \times 10^7$	750 (526)	0.002	$9.5 \times 10^{-11}$
ДФП (ИФ) в хлороформе $C \leq 10^{-6}$ моль/л	490 (Core)	174000	$2.7 \times 10^8$	530 (308)	не определена	
	714	31100	$2.7 \times 10^7$	760 (400)	0.007	$3.3 \times 10^{-10}$

ДМА в сильно разбавленные растворы ОМеТФП и ДФП сдвигает спектры поглощения и флуоресценции в сторону нейтральной формы (НФ), а добавление HCl уже в малых количествах сдвигает спектр концентрированного раствора в сторону ионной формы (ИФ) (рис. 5, табл. 1), т.е. наблюдается ион-нейтральное равновесие. Значение отрицательного логарифма молярной концентрации кислоты, при котором протонирование в основном состоянии в этилацетате и хлороформе прошло наполовину,  $-\lg[\text{HCl}] > 2.9$  (рис. 3). Это означает, что основность молекул достаточно высока, т.е. для сдвига ион-нейтрального равновесия в ионную сторону нужна очень низкая концентрация протонов в сольватной оболочке ( $10^{-5}$ –

$10^{-4}$  моль/л), которая в нейтральном хлороформе может возникать на свету из-за образования “следов” HCl, как указано в [1, 2]. Именно эта область концентраций  $\beta$ -октапроизводных ТФП в хлороформе оказывается чувствительной к смене формы молекулы, т.е. для образования ионной формы на каждую порфириновую часть молекулы должно приходиться не менее одного протона, поэтому только при концентрации этих порфиринов менее  $10^{-5}$  моль/л в “апротонном” хлороформе регистрируется ионная форма.

Флуоресцентные свойства разбавленных растворов ДФП и ОМеТФП также различаются в зависимости от концентрации (табл. 1). Например, при возбуждении в области полосы Core ( $\lambda_{\text{возб}} =$

400 нм) ОМеТФП в хлороформе ( $C \approx 10^{-6}$  моль/л) флуоресцирует из  $S_1$ -состояния с  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} = 715$  нм и квантовым выходом  $\gamma = 0.018$  в ИФ. При возбуждении в области длинноволновой полосы ( $\lambda_{\text{возб}} = 526$  нм) более концентрированного раствора (для сохранения одинакового поглощения) – с  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} = 740$  нм и квантовым выходом  $\gamma = 0.005$  флуоресцирует нейтральная форма (НФ). Коротковолновая (“синяя”) флуоресценция ОМеТФП возникает на  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} \approx 490\text{--}500$  нм, при этом в разбавленных растворах (ИФ) “синяя” флуоресценция существенно слабее, чем флуоресценция НФ ( $\gamma_{\text{фл}} = 3.3 \times 10^{-4}$ ). Это согласуется с различием квантовых выходов обычной длинноволновой флуоресценции ионной и нейтральной форм, т.е. больший вклад безызлучательных процессов при дезактивации энергии возбуждения НФ может быть обусловлен не только внутримолекулярной структурой, но и возможностью межмолекулярного фотопереноса протона. Этот вывод сделан на основании анализа сдвигов полос поглощения октапроизводных ТФП при переходе от нейтральной к катионной форме: при возбуждении в полосе Сорс ( $\lambda_{\text{возб}} < 450$  нм) эффективность образования катионной формы должна возрасти по сравнению с основным состоянием ( $\Delta pK_a \approx 2$ ) [12, 16]. По этой же причине в нижнем возбужденном состоянии  $S_1$  эффективность присоединения протона может незначительно уменьшаться по сравнению с  $S_0$ -состоянием ( $\Delta pK_a \approx -0.5$ ). Это означает, что в возбужденных состояниях таких молекул существуют предпосылки для фотопереноса протона.

Оцененные времена жизни возбужденных состояний изученных молекул меняются от нескольких пикосекунд для  $S_n$ - до наносекунд для  $S_1$ -состояний (табл. 1). Эти значения обеспечивают возможность перестройки сольватной оболочки, способствующей безызлучательной дезактивации энергии возбуждения, как показано, например, в [21] по изменению колебательного спектра возбужденной молекулы диметиламинобензонитрила в пикосекундном временном интервале, что в конечном итоге влияет на квантовые выходы. Зависимость квантового выхода обычной длинноволновой флуоресценции от длины волны возбуждения приводит к существованию двух времен жизни такой флуоресценции, различающихся значительно больше, чем погрешность измерений (табл. 1). Это согласуется с приведенными в [20] при непосредственном измерении времени жизни флуоресценции ОЕтТФП и ДФП двойными экспонентами в затухании флуоресценции при возбуждении в области полос Сорс, которые авторы также связывают с возможностью дезактивации энергии возбуждения при процессах переноса протона в возбужденных состояниях. Следует отметить,

что на данном этапе исследований нельзя исключать и механизм, предлагаемый в [22], согласно которому усиление безызлучательных процессов и двойные кинетики распада флуоресцентных состояний в “искаженных”  $\beta$ -октапроизводных ТФП авторы связывают с переходами из одной неплоской конформации (“седлообразной”) в другую (“рифленную”).

*Наведенное поглощение.* При изучении эффектов ОО было установлено, что октапроизводные ТФП ограничивают мощное лазерное излучение в видимой и УФ областях [7, 8]. Кроме того, при изучении фотопревращений ОМеТФП и ДФП в хлороформе было обнаружено, что возбуждение излучением ХеС1 лазера этих молекул в нейтральной форме сдвигает равновесие в катионную сторону [7]. Для выяснения причины этих явлений и природы возбужденных состояний, ответственных за эти процессы, было исследовано наведенное короткоживущее поглощение.

На рис. 3 и 4 приведены спектры наведенного поглощения ОМеТФП и ДФП, которые в основном состоянии находятся в нейтральной (3б, 4б) или ионной (3а, 4а) форме. Как видно из рисунков, спектры различаются: например, максимум наведенного поглощения ионной формы ОМеТФП, зарегистрированный в течение возбуждающего импульса, приходится на 530 нм (рис. 3а), а нейтральной – на 490 нм (рис. 3б). С увеличением плотности мощности накачки 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 поглощения к одному типу возбужденных молекул, который мы отнесли к триплетному. Качественно похожие спектры наведенного поглощения ОЕтТФП и ДФП в растворах метанола и бензола, которые приведены в работе [20], также отнесены авторами к спектрам поглощения триплетных молекул ионной и нейтральной форм.

Значения квантовых выходов триплетных состояний оценены по описанной выше методике и приведены в табл. 2. Как следует из таблицы, у всех октапроизводных ТФП, за исключением С1пОМеТФП, сравнительно низкие выходы в триплеты: даже в случае ОВгТФП  $\phi_T = 0.73$ , хотя в этом соединении практически отсутствует флуоресценция. Эти же факты отмечают и другими исследователями: например, квантовый выход в триплетное состояние ДФП в метаноле (ионная форма)  $\phi_T = 0.3$  [20]. (Более высокое значение  $\phi_T$  в нашем случае, по-видимому, связано с растворителем, содержащим тяжелые атомы и стимулирующим интерконверсию.) Уменьшение выхода триплетных состояний в таких молекулах по сравнению с незамещенным ТФП может быть

**Таблица 2.** Характеристики наведенного поглощения и выход триплетных состояний в растворах исследованных порфиринов

Соединение в хлороформе	$C_0$ , моль/л	$\epsilon_{\text{Core}}$ , л/моль см	$D_{\text{Core}}^*$	$C^*$ , моль/л	$C_T$ , моль/л	$\Phi_T$
ДКФП (ИФ)	$1.5 \times 10^{-6}$	230000	0.348	$1.2 \times 10^{-6}$	$3.4 \times 10^{-7}$	0.22
ОВГФП	$5.3 \times 10^{-6}$	177000	0.327	$1.4 \times 10^{-6}$	$3.9 \times 10^{-6}$	0.73
ДФП (ИФ)	$3.4 \times 10^{-6}$	174000	0.431	$1.9 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	0.44
ДФП + ДМА (НФ)	$3.3 \times 10^{-6}$	176000	0.401	$1.8 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$	0.48
ОМеТФП + ДМА (НФ)	$6.6 \times 10^{-6}$	187500	0.661	$2.7 \times 10^{-6}$	$3.9 \times 10^{-6}$	0.59
ОМеТФП (ИФ)	$3 \times 10^{-6}$	350000	0.326	$0.8 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-6}$	0.56
СInОМеТФП	$3.3 \times 10^{-5}$	270000	0.693	$2 \times 10^{-6}$	$3.1 \times 10^{-5}$	0.94

связано с наличием других конкурирующих безызлучательных процессов. Например, может увеличиться безызлучательная конверсия, стимулированная фотохимическими реакциями (облегченный фотоперенос протона или электрона в возбужденном состоянии) из-за наличия восьми электроно-донорных групп в  $\beta$ -положениях, а также неплоской структуры порфиринового цикла с выступающим над плоскостью пирролениновыми атомами азота [10, 22, 23].

При зондировании возбужденных растворов ОМеТФП с добавлением ДМА (ОМеТФП + ДМА – нейтральная форма) с временной задержкой вместо полосы наведенного поглощения НФ на 490 нм (рис. 4б), которая соответствовала этому раствору без задержки зондирования, наблюдается спектр ИФ с максимумом на 530 нм, т.е. через 28 нс после возбуждения раствора успевает образовываться ионная форма. Поскольку в течение возбуждающего импульса (12 нс) поглощала из возбужденного триплетного состояния нейтральная форма, а за последующие 28 нс спектр смещается в сторону ионной формы, это означает, что присоединение протона происходит в триплетном возбужденном состоянии, поскольку время жизни нижнего синглетно-возбужденного состояния  $\tau_{\text{изл}} = 0.35$  нс (табл. 1). В случае ДФП таких эффектов не наблюдается: в течение возбуждающего импульса максимум НП ионной формы соответствует 555 нм (рис. 5а), нейтральной – 510 нм (рис. 5б). После 40 нс от начала возбуждения форма спектров НП не меняется, т.е. другой формы ДФП в течение 28 нс не образуется. Возможно, эти эффекты связаны с соотношением концентрации порфиринов и эффективностью образования ионных форм: в случае ДФП концентрация не менялась (только добавлялся ДМА), а наведенное поглощение ОМеТФП в нейтральной форме получено как добавлением ДМА, так и более высокой концентрацией красителя.

Следует отметить еще одну особенность, обнаруженную в спектрах наведенного поглощения ОМеТФП. Зондирование растворов с временной

задержкой обнаруживает не только изменение интенсивности НП ионной формы, как получено в спектрах, зондируемых без задержки, но и появление наряду с максимумом на 530 нм нового максимума на  $\lambda = 550$  нм при увеличении интенсивности возбуждения от 3 до 25 МВт/см<sup>2</sup> (рис. 4в). Это означает, что в таких растворах через 28 нс возникает новый фотопродукт, концентрация которого увеличивается с ростом интенсивности. Мы полагаем, что фотопревращения в растворе ОМеТФП в хлороформе осуществляются следующим образом: при возбуждении нейтральной молекулы в течение десятков наносекунд присоединяется протон из соляватной оболочки. Эта форма далее после окончания возбуждающего импульса успевает образовывать еще один фотопродукт с  $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм. Что касается структуры такого фотопродукта, она требует дальнейшего изучения, на данном этапе можно предположить, что в результате образуется радикал за счет отрыва ионом ОМеТФП в триплетном состоянии электрона от хлороформа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучены спектрально-люминесцентные свойства нейтральных и ионных форм  $\beta$ -октапроизводных тетрафенилпорфирина, определены квантовые выходы обычной и в некоторых случаях коротковолновой флуоресценции из высоковозбужденных состояний, измерены спектры наведенного поглощения из возбужденных состояний, возникающие во временном диапазоне десятков наносекунд, предложена методика и оценены квантовые выходы триплетных молекул. Высказаны предположения о механизме фотопревращений ОМеТФП в хлороформе. На основании анализа результатов показано:

В зависимости от концентрации раствора в хлороформе октапроизводные ТФП в основном  $S_0$ -состоянии присутствуют в нейтральной ( $C \geq 2 \times 10^{-4}$  моль/л) или ионной ( $C \leq 10^{-5}$  моль/л) форме. Эта особенность обусловлена высокой

эффективностью образования протонированных форм неплоских  $\beta$ -октапроизводных ТФП.

Показано, что эффективность образования ионных форм в  $S_1$ - и  $S_n$ -электронных состояниях октапроизводных ТФП может изменяться по сравнению с основным  $S_0$ -состоянием. Малые квантовые выходы флуоресценции обусловлены не только эффектом тяжелого атома в хлороформе, но и влиянием растворителя на конкуренцию излучательных и безизлучательных процессов, происходящих в возбужденных состояниях.

Короткоживущее наведенное поглощение  $\beta$ -октапроизводных ТФП обусловлено поглощением триплетных молекул в нейтральной и ионной формах, фотоперенос протона от растворителя к молекуле порфирина характеризуется несколько большим временем, чем образование триплетных молекул. Низкий выход триплетов в  $\beta$ -октапроизводных ТФП по сравнению с незамещенным ТФП может быть обусловлен конкуренцией в неплоских искаженных порфинах межмолекулярных взаимодействий (фотоперенос протона) с интеркомбинационной конверсией.

Обнаруженное изменение спектров наведенного поглощения в течение десятков наносекунд связано с фотопревращениями, возникающими при взаимодействии возбужденной молекулы со средой. Увеличение интенсивности наведенного поглощения за счет образования триплетных состояний, а также ионных форм и промежуточных фотопродуктов исследованных молекул может быть использовано для ОО мощного импульсного излучения с длительностью несколько десятков наносекунд.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 04-02-81002, № 04-02-16515).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базанов М.И., Березин Б.Д., Березин Д.Б. и др. Успехи химии порфиринов. Т. 2. СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1999. 336 с.
2. Адрианов В.Г., Базанов М.И., Березин Б.Д. и др. Успехи химии порфиринов. Т. 3 / Под ред. Голубчикова О.А. СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 2001, 359 с.
3. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Самсонова Л.Г., Светличный В.А., Васильев А.В., Филинов Д.Н., Тельминов Е.Н., Каботаяева Н.С., Савенкова Н.В., Подгаецкий В.М., Резниченко А.В. // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 2. С. 139–146.
4. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Говорская Е.А., Григорьев В.А., Данилов О.Б., Каменцев А.Г., Краснопольский В.Е., Смирнов В.А., Соснов Е.Н. // Опт. и спектр. 1989. Т. 87. В. 5. С. 845–852.
5. O'Flatherty S.M., Hold S.V., Cook M.Y., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.Y. // Advanced Materials. 2003. V. 15. № 1. P. 19–32.
6. Sevan A., Ravikanth M., Kumar G.R. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 263. P. 241–246.
7. Кузнецова Р.Т., Савенкова Н.С., Майер Г.В., Шатунов П.А., Семейкин А.С. // Оптика атмосферы и океана. 2004. Т. 17. № 2–3. С. 171–176.
8. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Шатунов П.А., Семейкин А.С. // IX Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов. Тр. конференции. Иваново: ИГХТУ, 2003. С. 215–216.
9. Li M., Xu Z., You X., Zheng X., Wang H. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 288. P. 459–463.
10. Sazanovich I.V., Galievsky V.A., van Hock A., Schaafsma T.J., Malinovskii V.L., Holten D., Chirvony V.S. Photophysical and structural // J. Phys. Chem. B 2001. V. 105. P. 7818–7829.
11. Левишин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. М.: МГУ. 1989. 280с.
12. Кузнецова Р.Т. // Автореф. докт. дис. Томск, 2000.
13. Rudiger S., Drexhage K.H. // J. of Luminesc. 1981. V. 24–25. P. 709–712.
14. Jones D. II, Jeckson W. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 82. № 2. P. 391–395.
15. Ермолаев В.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 6. С. 539–561.
16. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей Л.: Наука, 1967. 616 с.
17. Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П. Спектроскопия и квантовая химия порфиринов // Порфирины: Спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987. С.7–126.
18. Джагаров Б.М., Гуринович Г.П. // Опт. и спектр. 1971. Т. 30. В.3. С. 425–428.
19. Takeda J., Sato M. // Chem. Lett. 1995. P. 971–973.
20. Charlesworth P., Truscott T.Q., Kessel D., Medforth C.Y., Smith K.M. // J. Chem. Soc. Far. Trans. 1994. V. 90 № 8. P. 1073–1076.
21. Phyllips D. // The Spectrum. 2002. V. 101. № 4. P. 8–12.
22. Chirvony V.S., van Hock A., Galievsky V.A., Sazanovich I.V., Schaafsma T.J., Holten D. // J. Phys. Chem. B 2000. V. 104. P. 9909–9917.
23. Кузьмин Д.Л. // Автореф. канд. дис. Иваново, 2002.