

Н.С. Савенкова¹, Р.Т. Кузнецова¹, В.А. Светличный¹, Г.В. Майер¹, С.С. Иванова²,
П.А. Стужин², И.П. Калашникова³, Л.Г. Томилова³

Оптическое ограничение мощного лазерного излучения комплексами азапорфиринов и дифталоцианинов с металлами

¹Томский государственный университет

²Ивановский государственный химико-технологический университет

³Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

Поступила в редакцию 2.11.2005 г.

Изучены спектрально-люминесцентные, фотохимические и нелинейно-оптические свойства азапроизводных порфина. На основе анализа спектрально-люминесцентных характеристик этих соединений определены эффективности образования ионных форм, триплетных молекул, фотопревращений и ограничения мощного лазерного излучения в УФ- и видимой областях спектра.

Введение

Производные порфина и их комплексы с различными металлами привлекают пристальное внимание многих исследователей благодаря ярко выраженным электрохромным и полупроводниковым свойствам, а также уникальным спектральным характеристикам в основном и возбужденном состояниях. Эти особенности открывают новые перспективные области их применения: одна из них связана с использованием таких соединений в качестве эффективных оптических ограничителей высокоинтенсивного лазерного излучения [1–3]. Проявление полезных свойств определяется электронными свойствами тетрапиррольного макроцикла, а также природой центрального металла. В связи с этим были изучены производные азапорфирина и фталоцианина в комплексе с металлами III группы, в особенности индия, для которых был обнаружен лимитирующий эффект [4, 5]. Особый интерес с этой точки зрения представляют синтезированные в последние годы дифталоцианиновые комплексы [6, 7], сложная неплоская структура которых и связанные с ней свойства могут быть перспективными для целей оптического ограничения (ОО).

В связи с этим целью данной работы является изучение спектрально-люминесцентных, нелинейно-оптических и фотохимических свойств гексадеказамещенных дифталоцианинов и азапорфиринов в комплексе с металлами при возбуждении в разные электронные состояния, а также исследование оптического ограничения мощного (до 400 МВт/см²) излучения ХеСl и 2-й гармоники Nd:YAG-лазера.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны производные фталоцианина и азапорфирина. Выбор этих соеди-

нений связан с наличием в их структуре мезоатомов азота, которые обуславливают возможность взаимодействия с растворителем, т.е. изменения структуры при образовании ионной или нейтральной форм, а значит, и спектральных свойств таких соединений в зависимости от растворителя и электронного состояния. Фталоцианиновые производные представлены в виде дифталоцианиновых комплексов лютеция, самария, тулия (рис. 1,а,б).

Азапорфирины являются комплексами диаза- и тетразапорфиринзамещенных с трехвалентными металлами: индий (In), галлий (Ga) и алюминий (Al). В качестве экстралигандов выступают атомы фтора, хлора и брома (рис. 1,в). Методика синтеза соединений описана в [6–8]. В качестве растворителей использовали хлороформ и этилацетат. Добавки соляной кислоты (HCl) и диметиламина (DMA) (все растворители марки ХЧ) применялись для идентификации формы молекулы (нейтральной или ионной).

Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции регистрировались на спектрометре СМ2203 («Solar», Беларусь). В качестве источников возбуждения при исследовании ограничительных свойств соединений использовались два лазера: эксимерный ХеСl-лазер ($\lambda = 308$ нм, $E_{\text{имп}}$ до 40 мДж, $\tau = 10$ нс) и вторая гармоника Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 15$ нс, $E_{\text{имп}}$ до 100 мДж). Начальное пропускание исследуемых растворов T_0 , измеренное на спектрометре, составляло от 40 до 70%. Спектры короткоживущего наведенного поглощения измерялись на оригинальной установке лазерного фотолиза, описанной в [3]. В этой же работе представлена и методика оценки квантового выхода порфириноподобных молекул в триплетное состояние (Φ_T).

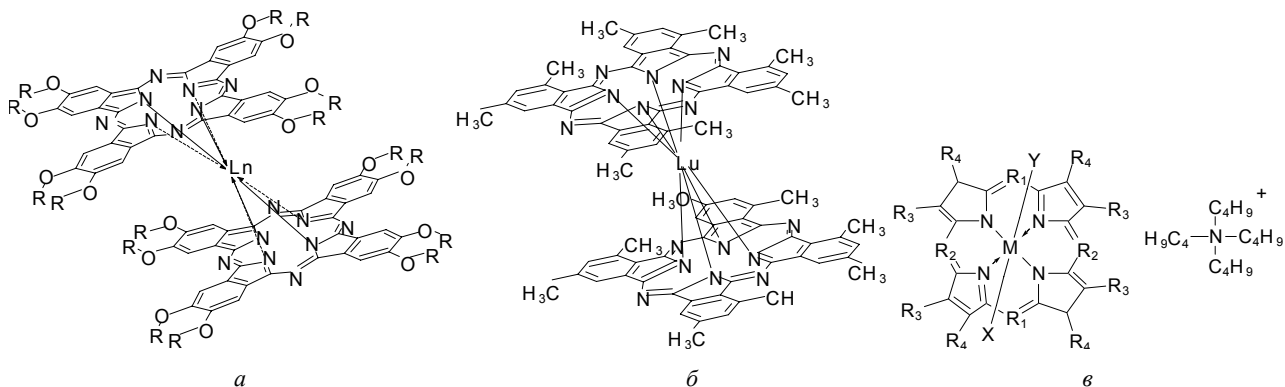


Рис. 1. Структурные формулы: а – комплексов дифталоцианина: гексадека-пропилоксидифталоцианин лютеция – $\text{Lu}[(\text{OC}_3\text{H}_7)_8\text{Pc}]_2$; $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7^-$, $\text{Ln}=\text{Lu}$; гексадека-пентилоксидифталоцианин тулия – $\text{Tm}[(\text{OC}_5\text{H}_{11})_8\text{Pc}]_2$; $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}^-$, $\text{Ln}=\text{Tm}$; гексадека-бензилоксидифталоцианин самария – $\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Pc}]_2$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$, $\text{Ln}=\text{Sm}$; б – гексадека-метилдифталоцианин лютеция – $\text{Lu}[(\text{CH}_3)_8\text{Pc}]_2$; в – комплексы азпорфина: $\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4$: $\text{M}=\text{In}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Y – отсутствует, $\text{R}_1=\text{N}$, $\text{R}_2=\text{CH}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, $\text{R}_4=\text{C}_4\text{H}_9$ – хлориндий-диазапорфин; $\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$: $\text{M}=\text{Ga}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Y – отсутствует, $\text{R}_1=\text{N}$, $\text{R}_2=\text{CH}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, $\text{R}_4=\text{C}_4\text{H}_9$ – хлоргаллий-диазапорфин; $\text{F}_2\text{InDAPMe}_4\text{Bu}_4 \cdot \text{tba}^+$: $\text{M}=\text{In}$, $\text{X}=\text{Y}=\text{F}$, $\text{R}_1=\text{N}$, $\text{R}_2=\text{CH}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, $\text{R}_4=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{tba}^+=\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ – тетрабутиламмониевая соль дифториндий-диазапорфина; $\text{F}_2\text{InOPTAR} \cdot \text{tba}^+$: $\text{M}=\text{In}$, $\text{X}=\text{Y}=\text{F}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{tba}=\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ – тетрабутиламмониевая соль дифториндий-диазапорфина; FInOPTAR : $\text{M}=\text{In}$, $\text{X}=\text{F}$, Y – отсутствует, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$ – фториндий-октафенилтетразапорфин; ClInOPTAR : $\text{M}=\text{In}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Y – отсутствует, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$ – хлориндий-октафенилтетразапорфин; ClGaOPTAR : $\text{M}=\text{Ga}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Y – отсутствует, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$ – хлоргаллий-октафенилтетразапорфин; BrInOPTAR : $\text{M}=\text{In}$, $\text{X}=\text{Br}$, Y – отсутствует, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$ – броминдий-октафенилтетразапорфин; BrAlOPTAR : $\text{M}=\text{Al}$, $\text{X}=\text{Br}$, Y – отсутствует, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$ – бромалюминий-октафенилтетразапорфин; PhInOPTAR : $\text{M}=\text{In}$, $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$, Y – отсутствует, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$ – фенилиндий-октафенилтетразапорфин; $\text{CH}_3\text{COOIn}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{TAP}$: $\text{M}=\text{In}$, $\text{X}=\text{CH}_3\text{COO}$, Y – отсутствует, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{N}$, $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$ OCH_3 – индийацетат-окта-*n*-оксиметил-фенилтетразапорфин

Квантовые выходы фотопревращений определялись спектроскопическим методом [2]. Для оценки эффективности образования ионных форм органическими соединениями выбрана величина pK , характеризующая вероятность присоединения протона при взаимодействии с протонодонорным растворителем. Значения pK в основном и возбужденном флуоресцентном состояниях находятся по экспериментальным кривым титрования, построенным по изменениям в спектрах поглощения $pK(S_0)$ и флуоресценции $pK(S_0^{\text{fl}})$, из значения $-\lg[\text{HCl}]$, при котором протонирование осуществляется наполовину. Значение pK для возбужденного франк-кондоновского состояния ($pK_{\text{с}}, \text{fl} \rightarrow \text{с}$) определялось по сдвигу $S_0 \rightarrow S_1$ полосы [9].

В качестве характеристики ОО раствора выбран коэффициент ограничения излучения $\text{KO} = T_0/T_W$, где T_0 – линейное пропускание раствора, измеренное с помощью спектрофотометра, T_W – пропускание при плотности мощности лазерного излучения, равной W .

Результаты и обсуждение

Стационарные спектры поглощения и люминесценции

На рис. 2 приведены стационарные спектры поглощения производных азпорфина и дифталоцианина, из которых видно, что все комплексы соответствующих молекул в хлороформе имеют качественно похожие спектры поглощения, характеризующиеся интенсивными полосами в области 600–700 нм. Увеличение батохромного смещения Q -полосы в зависимости от природы центрального атома металла свидетельствует об индукционном эффекте лиганда – электроннодонорном или акцепторном – по отношению к порфириновому кольцу. В коротковолновой области (≈ 380 нм) электронных спектров поглощения (ЭСП) (см.

рис. 2) находится полоса $S_0\text{с}$, характерная для производных порфина. Интенсивность и форма полосы индивидуальны. Например, раствор $\text{F}_2\text{InOPTAR} \cdot \text{tba}^+$ выделяется среди октафенилтетразапорфиринов (рис. 2, а, кривая 4). Это соединение представляет собой ионную пару дифторированного порфиринового цикла с тетрабутиламмонием. Его спектры поглощения имеют невысокую интенсивность полосы $S_0\text{с}$ по сравнению с другими тетразапорфиринами, а в видимой области имеют два ярко выраженных максимума на 649 и 714 нм.

Также существенно отличается среди тетразапорфиринов PhInOPTAR (рис. 2, б), так как полоса $S_0\text{с}$ ($S_0 \rightarrow S_3$ -переход) в нейтральном хлороформе располагается в более длинноволновой области ($\lambda_{\text{max}} = 400$ нм) по сравнению с другими ОПТАР. В нейтральных растворах всех остальных тетразапорфиринов: ClInOPTAR , BrInOPTAR , ClGaOPTAR и BrAlOPTAR имеется полоса в области 380 нм. Незначительное подкисление раствора PhInOPTAR , усиливающее межмолекулярные взаимодействия, убирает индивидуальность спектра, он полностью совпадает со спектрами остальных ОПТАР, т.е. Q -полоса остается на месте, а полоса $S_0\text{с}$ смещается в область 380 нм. При дальнейшем подкислении раствора PhInOPTAR наблюдаются изменения в спектрах (см. рис. 2, б, кривая 2), аналогичные изменениям для других ОПТАР, связанные с образованием ионных форм. Данное отличие в положении $S_0 \rightarrow S_3$ -перехода может быть обусловлено способностью объемного экстралиганда Ph координировать с локализованной электронной плотностью в своей молекуле, которая ослабляется в результате межмолекулярных взаимодействий.

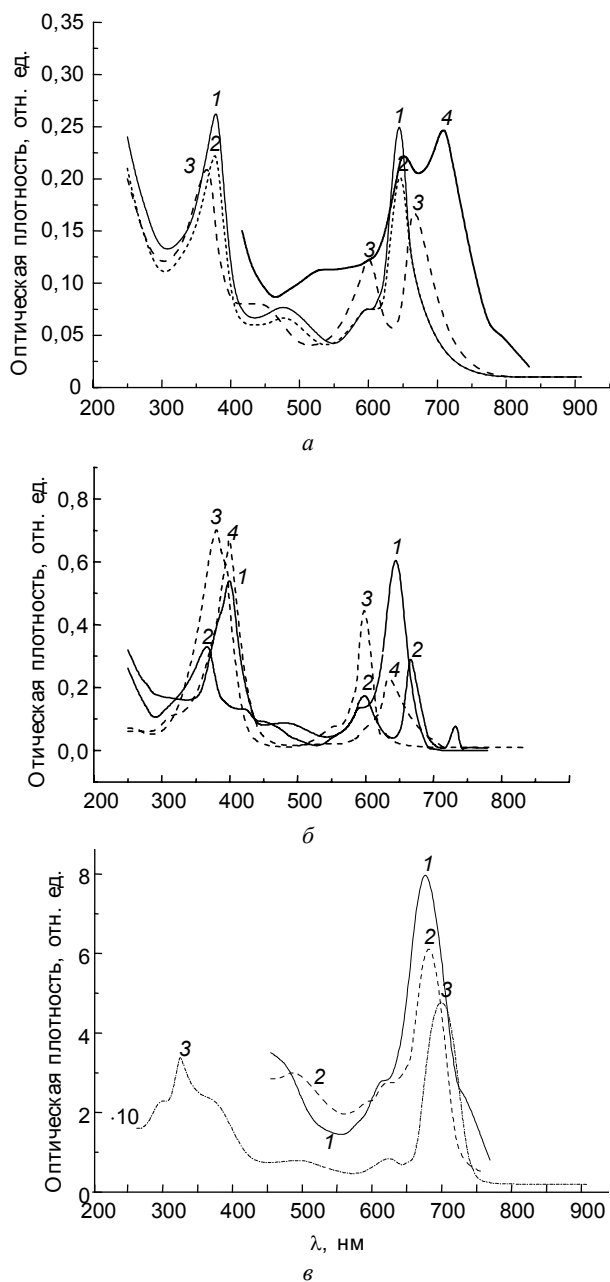


Рис. 2. Спектры поглощения: а – FInOPTAP в CHCl_3 $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1–3), с добавлением HCl: 0,005% (2); 0,05% (3); $\text{F}_2\text{InOPTAP tba}^+$ в хлороформе $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4); б – растворов в хлороформе $C = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; PhInOPTAP (1, 2); ClInDAPMe₄Bu₄ (3, 4), с добавлением HCl: 0,05% (2); 1% (4); в – растворов в хлороформе Tm[(OC₅H₁₁)₈Pc]₂ (1), Sm[(OC₆H₅CH₂)₈Pc]₂ (2), Lu[(CH₃)₈Pc]₂ (3); $C = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1); 10^{-4} моль/л (2, 3)

В спектрах поглощения дифталоцианиновых комплексов в видимой области наблюдается несколько максимумов, которые согласно [7, 8, 10] соответствуют нескольким формам. Все комплексы имеют характерный для соединений подобного типа максимум в области 660–680 нм (Q-полоса) и соответствующий полосе Sore в области 320 нм, которая отвечает за поглощение π-сопряженной системы. Максимумы на 630 и 720 нм соответствуют согласно [7, 8, 10] восстановленной и окисленной формам. Соотношение этих форм в растворе зависит от структуры и

может изменяться (рис. 2,б): в растворе Lu[(CH₃)₈Pc]₂ преобладает нейтральная форма, в Lu[(OC₃H₇)₈Pc]₂ и Sm[(OC₆H₅CH₂)₈Pc]₂ присутствуют нейтральная и восстановленная, в Tm[(OC₅H₁₁)₈Pc]₂ – нейтральная и окисленная формы. Помимо перечисленных максимумов, в ЭСП всех комплексов присутствует максимум в области 460–480 нм, за который отвечает неспаренный электрон, характерный для дифталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов, являющихся стабильными радикалами [10]. К сожалению, в литературе не приводится структура окисленной и восстановленной формы. На данном этапе исследования можно предполагать, что окисленная форма образуется в результате отрыва электрона или присоединения протона к мезоатому азота, а восстановленная – в результате присоединения электрона к электроноакцепторному центру, по-видимому, лиганду. Необходимы дальнейшие исследования для определения структуры этих форм.

Поскольку исследованные соединения имеют в своем составе атомы азота в мезоположениях, способные к локализации электронной плотности, в некоторых случаях изучалась эффективность образования протонированных форм молекул по этим центрам. Эти результаты приведены в табл. 1, из которой, в соответствии с результатами, приведенными в [11], следует, что протонирование комплексов азапорфиринов осуществляется более эффективно по сравнению с безметалльными азапорфиринами, что объясняется электронодонорными по отношению к порфиновому циклу свойствами лигандов. Согласно нашим результатам лучшие доноры электронной плотности среди комплексов азапорфиринов как в основном, так и в возбужденном состоянии – FIn и PhIn.

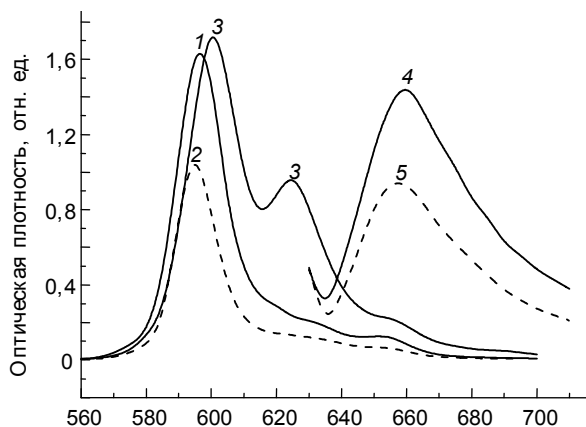
Таблица 1

Эффективность присоединения протона в основном и S₁ возбужденном состояниях

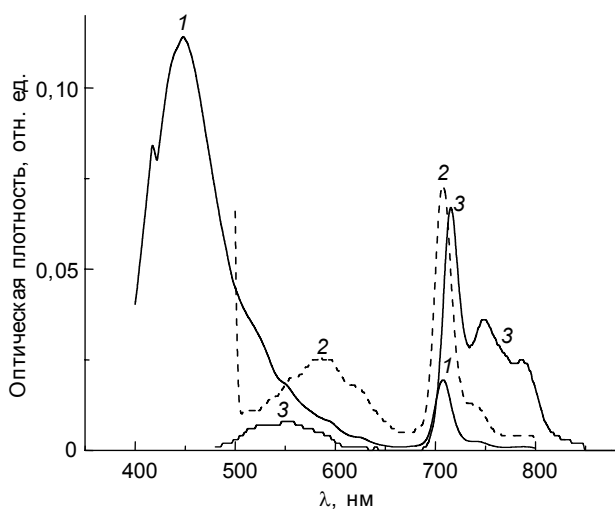
Соединение в CHCl ₃ $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1, \text{ф.-к.})$	$pK_a(S_1, \text{ф.л.})$
FInOPTAP	3,1	4,1	3,25
ClGaDAPMe ₄ Bu ₄	1,4	2,9	1,75
ClInDAPMe ₄ Bu ₄	2,6	4,1	2,7
F ₂ InDAPMe ₄ Bu ₄ ⁻ tba ⁺	2,5	4,5	2,4
PhInOPTAP	3	4	3,2
ClInOPTAP	2,4	3,4	2,5
BrInOPTAP	2,1	3,1	2,65
BrAlOPTAP	1	2,8	1,2
ClGaOPTAP	< 0,4	–	–

Из табл. 1 также следует, что эффективность присоединения протона в возбужденном состоянии увеличивается в результате увеличения электронной плотности на мезоатомах азота при S₀ → S₁-переходе. Это означает, что в возбужденном S₁-состоянии молекула может присоединить протон из сольватной оболочки и образовать протонированную форму, которая может быть причиной изменения поглощения из возбужденных состояний молекул, а также первичным фотопродуктом при облучении нейтральных растворов.

Что касается флуоресцентных характеристик азапорфиринов, то при возбуждении как в полосу Sore, так и в длинноволновую полосу возникает флуоресценция с максимумом излучения в области 600 нм для диазапорфиринов, 660 нм – тетразапорфиринов (рис. 3,а).



a



б

Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов: а – в хлороформе $C = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л $ClGaDAPMe_4Bu_4$ (1, 2); $ClInDAPMe_4Bu_4$ (3); $FInOPTAP$ (4, 5). С добавлением HCl 0,05% (2, 3); $\lambda_{возб} = 385$ нм (1, 2); 400 нм (3); 625 нм (4, 5). Интенсивность полосы увеличена в 10 раз (3, 4, 5); б – в хлороформе $Lu[(OC_3H_7)_8Pc]_2$ (1, 2), $Tm[(OC_3H_7)_8Pc]_2$ (3); $\lambda_{возб} = 360$ нм (1); 495 нм (2); 470 нм (3)

Следует заметить, что нейтральные растворы с центральным атомом Ga излучают гораздо лучше, чем азапорфирины с центральным атомом In (см. рис. 3,а), что связано, по-видимому, с большим значением константы скорости синглет-триплетной конверсии для $ClInDAPMe_4Bu_4$ по сравнению с $ClGaDAPMe_4Bu_4$ из-за наличия более «тяжелого» атома In [12].

Анализируя спектры флуоресценции подкисленных растворов азапорфиринов, можно выделить особенность, характерную для всех: при переходе в ионную форму интенсивность флуоресценции уменьшается. Например, при добавлении к раствору $FInOPTAP$ одного и более процента кислоты флуоресценция тушится практически до нуля. В случае комплекса диазапорфирина с Ga излучает не только нейтральная, но и катионная форма в более длинноволновой области с $\lambda_{max} = 625$ нм (см. рис. 3,а).

При изучении спектров флуоресценции дифталоцианинов (рис. 3,б) обнаружена многополосная флуоресцен-

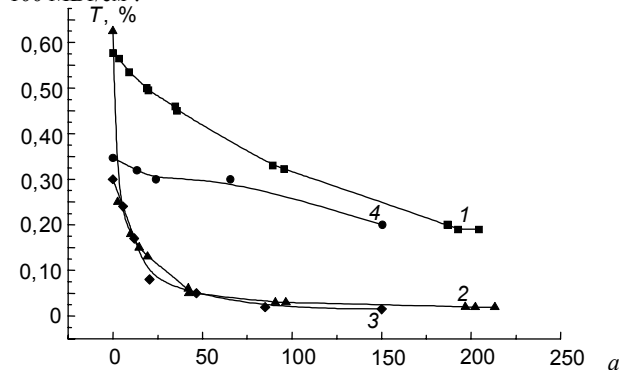
ция, что соответствует многоцентровому поглощению этих соединений.

Флуоресценцию с максимумами на 708–710 нм мы отнесли к нейтральной форме. Окисленная форма флуоресцирует с максимумами на 740 и 788 нм. При возбуждении в полосу поглощения, отнесенную к стабильному радикалу ($\lambda \cong 480\text{--}500$ нм, см. рис. 2,б), наблюдается флуоресценция с максимумом на 570–585 нм (см. рис. 3,б), что соответствует флуоресценции восстановленной формы, которая при возбуждении в другие, например, более коротковолновые полосы не проявляется. Кроме того, при возбуждении в полосу Soret обнаружена коротковолновая флуоресценция дифталоцианинов с максимумом в области 400–450 нм (рис. 3,б), отнесение которой на данном этапе затруднительно.

Ограничение мощного лазерного излучения

Установлено, что при воздействии мощного лазерного излучения на растворы исследуемых соединений наблюдается уменьшение в разной степени начального (линейного) пропускания с увеличением интенсивности падающего излучения. Характерный для каждого соединения порог, при котором пропускание начинает уменьшаться, разный: от 5–10 до 150 $MВт/см^2$ (рис. 4).

Характер кривых ослабления зависит от структуры молекул, растворителя и добавок в него, а также от длины волны лазерного излучения. Форма кривых зависимости $T(I)$ различна: гладкие кривые отражают процесс с насыщением уменьшения пропускания (1–3, рис. 4,а), есть кривые с точками перегиба (4, рис. 4,а), а также кривые, для которых процесс уменьшения пропускания нарастает с увеличением интенсивности излучения (2, 3, рис. 4,б). Причем для $ClGaDAPMe_4Bu_4$ наблюдается даже некоторое «просветление» подкисленного раствора (1, рис. 4,б) в области 20–70 $MВт/см^2$, за которым следует «затемнение» при увеличении плотности мощности выше 100 $MВт/см^2$.



a

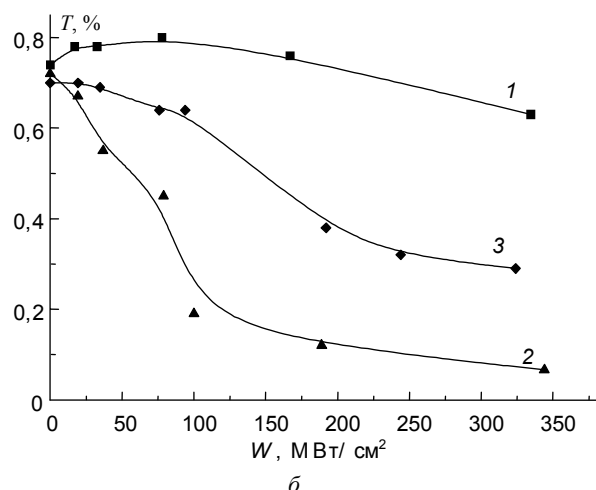


Рис. 4. Зависимость пропускания от плотности мощности накачки $T(W)$ мощного излучения: *a* – XeCl-лазера: PhInOPTAP (1, 2); Sm[(O C₆H₅CH₂)₈Pc]₂ (3); Lu[(CH₃)₈Pc]₂ (4); добавка HCl (2); *b* – 2-й гармоники Nd:YAG-лазера: ClGaDAPMe₄Bu₄ (1); Sm[(OC₆H₅CH₂)₈Pc]₂ (2); Lu[(CH₃)₈Pc]₂ (3)

Эти особенности говорят о сложности механизма ограничения при изменении плотности мощности накачки, который может включать несколько процессов.

Суммарные результаты по ОО приведены в табл. 2, из которой видно, что при разном начальном пропускании (T_0) изученных соединений 30–85% они в разной степени ограничивают мощное излучение в видимом или УФ-диапазонах спектра. Максимальное значение КО для УФ- и видимой областей среди дифталоцианиновых комплексов наблюдается у Sm[(OC₆H₅CH₂)₈Pc]₂. В ряду производных азапорфирина наибольшие значения КО в УФ получены для ионной формы PhInOPTAP. Следует отметить, что нейтральные растворы диазапорфиринов практически не ограничивают видимое излучение, подкисление увеличивает КО, и наоборот, подкисленные растворы диазапорфиринов хуже ограничивают мощное УФ-излучение, чем соответствующие нейтральные. Таким образом, эффективность ОО изменяется при подкислении изученных растворов, так как возможность присоединения протона в возбужденном состоянии может внести изменения в механизм ограничения.

Наведенное поглощение

Спектр наведенного поглощения (НП) представлен оставшимся поглощением молекул в основном состоянии – кривая ниже оси абсцисс, и, собственно, поглощением возбужденных молекул – кривая выше оси абсцисс (рис. 5). Для азапорфиринов присутствует и то, и другое поглощение. Наведенное поглощение, например ClGaDAPMe₄Bu₄, в S_0 -состоянии не просто уменьшается по интенсивности ($\lambda_{\max} = 595$ нм), но и появляется поглощение,

Таблица 2

Характеристики оптического ограничения дифталоцианиновых и азапорфириновых комплексов в хлороформе

Соединение в хлороформе	$\lambda_{\text{возб}} = 308$ нм			$\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм		
	$T_0, \%$	КО	$W, \text{МВт/см}^2$	$T_0, \%$	КО	$W, \text{МВт/см}^2$
Lu[(CH ₃) ₈ Pc] ₂	0,35	2	150	0,70	2,5	150
Lu[(OC ₆ H ₅) ₈ Pc] ₂	0,33	2,5	150	0,83	2	150
Tm[(OC ₅ H ₁₁) ₈ Pc] ₂	0,55	1,5	110	0,86	3	350
Sm[(O C ₆ H ₅ CH ₂) ₈ Pc] ₂	0,56	21	90	0,72	18	320
F ₂ InOPTAP ⁻ tba ⁺	–	–	–	0,72	1,5	150
FInOPTAP	0,72	5	150	0,61	2	150
FInOPTAP + 0,1% HCl	0,44	5	200	0,88	1,4	200
BrInOPTAP	0,44	6,5	200	0,83	3	200
BrInOPTAP + 0,1% HCl	–	–	–	0,82	4,5	200
PhInOPTAP	0,58	4,5	200	0,74	4	200
PhInOPTAP + 0,1% HCl	0,63	31,5	200	–	–	–
ClInOPTAP	0,45	4,5	200	–	2,5	200
BrAlOPTAP	0,44	2,5	200	–	–	–
BrAlOPTAP + 0,1% HCl	0,46	6	200	–	–	–
ClInDAPMe ₄ Bu ₄	0,5	10,2	150	0,81	1,05	150
ClInDAPMe ₄ Bu ₄ + HCl	0,47	3,6	150	0,77	2	150
ClGaDAPMe ₄ Bu ₄	0,69	3,8	150	0,86	1,1	150
ClGaDAPMe ₄ Bu ₄ + HCl	0,73	1,7	150	0,74	1,2	150
F ₂ InDAPMe ₄ Bu ₄ ⁻ tba ⁺	0,73	1,7	150	0,63	3	150
F ₂ InDAPMe ₄ Bu ₄ ⁻ tba ⁺ HCl	0,75	1,4	150	–	–	–
CH ₃ COOIn(OCH ₃ Ph) ₈ TAP	–	–	–	0,72	1,8	150

принадлежащее ионной форме ($\lambda_{\max} = 605$ нм), т.е. в S_1 -состоянии ClGaDAPMe₄Bu₄ присоединяет протон из растворителя (рис. 5,а).

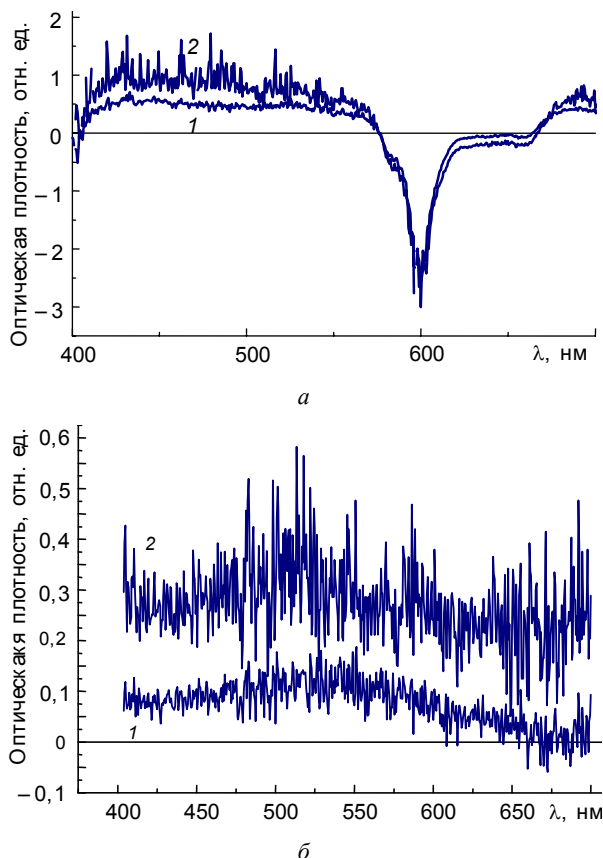


Рис. 5. Спектры наведенного поглощения: *a* – $\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$ в CHCl_3 , без задержки (1); с задержкой ≈ 30 нс (2); *b* – $\text{Sm}[(\text{OC}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_8\text{Pc}]_2$ в CHCl_3 , без задержки (1); с задержкой ≈ 30 нс (2)

Оценки выходов в T -состояния (ϕ_T), приведенные в табл. 3, согласуются с флуоресцентными характеристиками: наименьший выход ϕ_T получен для $\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$, который излучает более эффективно по сравнению с $\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4$ и FlnOPTAP .

Таблица 3
Характеристики наведенного поглощения и выходы T -состояний для некоторых азапорфиринов

Соединение в CHCl_3	ϕ_T	$\lambda_{\text{max}}^{\text{н.п.}}$, нм
$\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4$	0,25	600
$\text{ClGaDAPMe}_4\text{Bu}_4 + 1\% \text{HCl}$	0,44	630
$\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4$	0,60	640
$\text{ClInDAPMe}_4\text{Bu}_4 + 0,3\% \text{HCl}$	0,55	645
FlnOPTAP	0,5	550
$\text{FlnOPTAP} + \text{HCl}$	≈ 1	532
$\text{F}_2\text{InOPTAP}^-\text{tba}^+$	0,8	490
BrInOPTAP	0,6	560
$\text{BrInOPTAP} + 0,1\% \text{HCl}$	≈ 1	555
PhInOPTAP	0,77	650
$\text{PhInOPTAP} + \text{ДМА}$	0,58	650

Протонированные формы комплексов диазапорфиринов и октафенилтетразапорфиринов (в подкисленных растворах) излучают менее эффективно, их ϕ_T выше по сравнению с нейтральной формой.

Для дифталоцианиновых комплексов поглощение молекул в S_0 -состоянии в возбужденном объеме отсутствует –

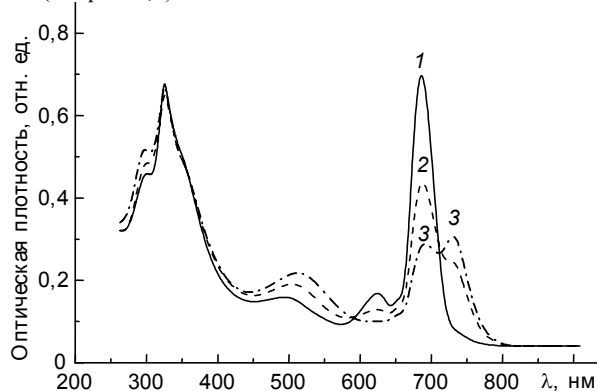
спектр регистрируется только выше оси абсцисс (см. рис. 5). Это может быть обусловлено как полным 100%-м переходом молекул в T -состояние, так и наличием изначально нескольких форм, равновесие между которыми может меняться вследствие возбуждения, что является причиной уменьшения пропускания мощного излучения. Об этом свидетельствует и отсутствие явных полос поглощения в возбужденном состоянии – оно, как правило, неселективное (рис. 5,б). Следует отметить, что интенсивность НП в видимой области увеличивается с задержкой, т.е. ОО для более длинных импульсов будет еще выше.

Таким образом, эффективность ОО в большинстве случаев коррелирует с увеличением выходов в T -состоянии, т.е. ОО происходит по механизму перепоглощения лазерного излучения триплетными молекулами. С другой стороны, ОО растворами, например диазапорфиринов, в видимой области практически отсутствует (см. табл. 3), хотя НП на 532 нм не равно нулю, что может быть связано со сдвигом ион-нейтрального равновесия, как в синглетном (см. рис. 5,а), так и в триплетном состояниях, что требует дополнительного изучения.

Фотопревращения исследуемых комплексов при мощном лазерном возбуждении

При взаимодействии с мощным лазерным излучением исследуемые соединения подвергаются фотопревращениям, поэтому в работе были обсуждены пути и определены характеристики этих фотопревращений.

Значительные изменения в спектрах поглощения после облучения наблюдались для дифталоцианиновых комплексов, причем более эффективные фотопревращения происходят при возбуждении XeCl -лазером. В данном случае уменьшается поглощение нейтральной формы и происходит перераспределение интенсивности в длинноволновую область, где согласно [7, 10] поглощает окисленная форма (рис. 6,а). Качественно похожие изменения наблюдаются для производных диазапорфиринов, при этом поглощение и излучение нейтральных растворов сдвигаются в сторону катионной формы в результате облучения (рис. 6,б). Из табл. 4 видно, что более эффективные фотопревращения испытывает нейтральная форма по сравнению с катионной, а совпадение квантовых выходов фотопревращений комплексов диазапорфиринов с In и Ga показывает, что эти превращения (от нейтральной к катионной форме) происходят не в триплетном, выходы в которые существенно различаются (см. табл. 3), а в синглетном S_1 -состоянии, что подтверждается и по спектрам НП (см. рис. 5,а).



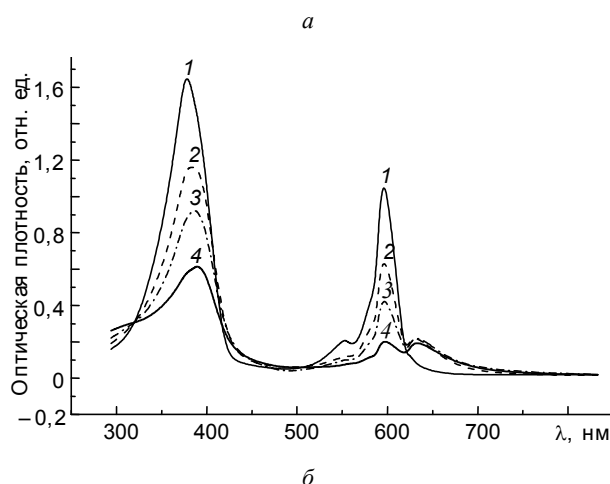


Рис. 6. Спектры поглощения: *a* – Lu[(CH₃)₈Pc]₂ в CHCl₃ до (1) и после (2, 3) облучения ХеСl-лазером. $E_{\text{полн}} = 662 \text{ мДж/см}^2$ (2); 1600 мДж/см^2 (3). $C = 10^{-4}$ моль/л; *б* – ClInDAPMe₄Bu₄ в CHCl₃ до (1) и после (2, 3, 4) облучения ХеСl-лазером ($W \sim 45 \text{ МВт/см}^2$). $E_{\text{полн}} = 905 \text{ мДж/см}^2$ (2); 1810 мДж/см^2 (3); 3320 мДж/см^2 (4). $C = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

При изучении дифталоцианиновых комплексов отмечено, что обе формы при мощном УФ-возбуждении ($\cong 150 \text{ МВт/см}^2$) более фотостабильны, чем при $W = 10 \text{ МВт/см}^2$ (см. табл. 4). Комплексы лютеция наиболее фотостабильны при облучении ХеСl-лазером по сравнению с другими изученными соединениями. Качественно похожие фотопревращения наблюдаются при облучении 2-й гармоникой Nd:YAG-лазера, но с гораздо меньшей эффективностью, чем при облучении ХеСl-лазером (см. табл. 3).

Следует отметить, что эффективность фотопревращений исследованных соединений уменьшается при увеличении интенсивности возбуждающего излучения (см. табл. 4). Это согласуется с эффектом ограничения мощного лазерного излучения, поскольку при высокоинтенсивном облучении время жизни возбужденного состояния, в котором возможны фотореакции или фотопревращения, уменьшается за счет его расщепления по каналу перепоглощения.

Таблица 4

Значения квантовых выходов фотопревращений исследуемых соединений

Соединение в CHCl ₃	Φ^{532}	Φ^{308}
Lu[(CH ₃) ₈ Pc] ₂ (НФ) 10 ⁻⁴ моль/л	2,2 · 10 ⁻⁴ (300) 6,2 · 10 ⁻⁴ (35)	2,45 · 10 ⁻² (150) 4,6 · 10 ⁻² (10)
Lu[(CH ₃) ₈ Pc] ₂ (ИФ) 10 ⁻⁴ моль/л+HCl		1,2 · 10 ⁻² (10)
Lu[(OC ₃ H ₇) ₈ Pc] ₂ (НФ) 10 ⁻⁴ моль/л		5 · 10 ⁻² (150) 8,2 · 10 ⁻² (10)
Lu[(OC ₃ H ₇) ₈ Pc] ₂ (ИФ) 10 ⁻⁴ моль/л + HCl		1,5 · 10 ⁻² (150) 5,5 · 10 ⁻² (20)
Sm[(O C ₆ H ₅ CH ₂) ₈ Pc] ₂ (НФ) 5 · 10 ⁻⁵ моль/л	9 · 10 ⁻³ (330)	5,2 · 10 ⁻² (100) 5,9 · 10 ⁻² (20)
Tm[(OC ₅ H ₁₁) ₈ Pc] ₂ (НФ) 5 · 10 ⁻⁵ моль/л	1,2 · 10 ⁻³ (90)	2,3 · 10 ⁻² (85) 2,5 · 10 ⁻² (15)
F ₂ InОРТАР tba ⁺ (НФ) 10 ⁻⁴ моль/л	6,5 · 10 ⁻² (350) 1,6 · 10 ⁻¹ (35)	
PhInОРТАР (НФ) 10 ⁻⁴ моль/л		5,3 · 10 ⁻³ (150)
PhInОРТАР (ИФ)		4,9 · 10 ⁻³ (150)

10 ⁻⁴ моль/л+HCl ClInDAPMe ₄ Bu ₄	2,3 · 10 ⁻³ (45)
2 · 10 ⁻⁴ моль/л ClGaDAPMe ₄ Bu ₄	2,5 · 10 ⁻³ (45)
10 ⁻⁵ моль/л ClInDAPMe ₄ Bu ₄	9,14 · 10 ⁻⁴ (45)
5 · 10 ⁻⁶ моль/л +HCl ClGaDAPMe ₄ Bu ₄	1,8 · 10 ⁻³ (45)
5 · 10 ⁻⁶ моль/л +HCl CH ₃ COOIn(OCH ₃ Ph) ₈ TAP	6,9 · 10 ⁻⁵ (300)
10 ⁻⁴ моль/л	

Примечание. Цифры в скобках обозначают интенсивность возбуждения, МВт/см².

Таким образом, изучение фотопревращений растворов азапорфиринов в хлороформе показало, что фотопревращения происходят с образованием ионных форм, т.е. с присоединением протона к мезоатому азота вследствие увеличения основности при возбуждении. «Следы» HCl, поставляющие протоны в раствор, по-видимому, образуются при лазерном облучении хлороформа. Поскольку, как правило, катионные формы ограничивают мощное лазерное излучение лучше, чем нейтральные, то КО облученных растворов, где образуются катионы, практически не уменьшается по сравнению с КО необлученных растворов. В целом значения квантовых выходов фотопревращений изученных соединений имеют тот же порядок, что лазерно-активные среды $\cong 10^{-3}$, что позволяет использовать эти соединения для ограничения мощного лазерного излучения.

Заключение

Таким образом, исследование спектрально-люминесцентных характеристик стационарных и короткоживущих состояний, эффективности образования ионных форм, а также фотопревращений изученных соединений с целью применения их в качестве ограничителей мощного лазерного излучения в УФ- и видимой областях спектра позволило сделать следующие выводы:

1. Металлы с экстралигандными заместителями не участвуют непосредственно в электронных переходах видимой и ближней УФ-областях, однако через индуктивный эффект влияют на спектральные свойства и особенно на фотофизические, нелинейно-оптические и фотохимические характеристики соединений (эффективность присоединения протона, выхода в триплетные состояния, квантовые выходы фотопревращений, КО).

2. Из анализа спектрально-люминесцентных свойств установлено многообразие форм для растворов комплексов дифталоцианинов как в основном, так и в возбужденном состояниях.

3. Показано, что образование ионных форм за счет присоединения протона к одному из мезоатомов азота, а также окисленных форм в дифталоцианинах изменяет пропускание растворов при мощном возбуждении и участвует в дальнейших необратимых фотопревращениях изученных соединений.

4. Наблюдается корреляция выходов в *T*-состояния и эффектов ОО для нейтральных и ионных форм комплексов азапорфиринов, что предполагает участие *T*-состояний в перепоглощении мощного лазерного излучения.

5. Увеличение интенсивности НП в дифталоцианинах с увеличением времени задержки указывает на возмож-

ность использования изученных соединений для ОО не только наносекундных лазеров, но и импульсов большей (микросекундной) длительности.

6. Фотопревращения изученных соединений в целом не превышают фотопревращения красителей в лазерно-активных средах и осуществляются через образование ионных форм на первом этапе. Эффективность таких фотопревращений уменьшается при увеличении интенсивности облучения и не влияет на эффективность ОО.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 04-02-81002, 04-02-16515) и Федерального агентства по науке (Проект РИ-19.0/002/064).

1. O'Flaherty S.M., Hold S.V., Cook M.Y., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.Y. Molecular Engineering of Peripherally and Axially Modified Phtalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear Optics // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. N 1. P. 19–32.
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 атмосф. и океана.* 2004. Т. 17. № 2–3. С. 171–176.

3. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Лапин И.Н., Свет-личный 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. 785–792.
4. Hanack M., Schneider T., Barthel M., Shirk J.S., Flom S.R., Pong R.G. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 235–258.
5. Savenkova N.S., Kusnetzova R.T., Mayer G.V., Okorokova E.V., Klueva O.G., Lapin I.N., Svetlichny V.A., Stuzhin P.A., Ivanova S.S. Limitation of Power Laser Radiation by Some Azaporphyryns Derivatives and the Spectral-Luminescences and Photochemical Properties in Different Electronic States // *Proc. the 7th Russian-Chinese Symp. of Laser Physics and Laser Technol.* Tomsk State University, 2004. С. 288–291.
6. Калашикова И.П., Жуков И.В., Магдесиева Т.В., Бутин К.П., Томилова Л.Г., Зефиоров Н.С. Синтез, спектральные и электрохимические свойства гексадекаметилзамещенных дифталоцианинов редкоземельных элементов // *Изв. РАН. Сер. химич.* 2001. № 7. С. 1238–1241.
7. Калашикова И.П., Жуков И.В., Томилова Л.Г., Зефиоров Н.С. Синтез и спектрально-электрохимические исследования гексадекапропиллоксизамещенных дифталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов // *Изв. РАН. Сер. химич.* 2003. № 8. С. 1621–1625.
8. Stuzhin P.A., Migalova I.S., Homborg H. Pentacoordinated Complexes of Octaphenyltetraazaporphine Indium(III) with Monodentate Acidoligands [(X)InOPTAP] (X = F, Cl, Br, SCN, or OCN) // *Rus. J. of Coordinat. Chem.* 2000. V. 26. N 1. С. 6–11.
9. Кузнецова Р.Т., Савенкова Н.С., Копылова Т.Н., Резниченко А.В., Табризова М.А. Спектроскопическое изучение переноса протона в основном и возбужденном состояниях производных кумарина // *Химия высок. энергий.* 2003. Т. 37. № 4. С. 287–293.
10. Gorbunova Y., Rodriguez-Mendez M.L., Kalashnikova I.P., Tomilova L.G., de Saja J.A. Langmuir-Blodgett Films of Bis(octakispropyloxy) Samarium-Bisphthalocyanine. Spectroscopic and Gas-Sensing Properties // *Langmuir.* 2001. V. 17. N 16. P. 5004–5010.
11. Ivanova S.S., Stuzhin P.A. Acid-Basic Properties of Al(III), Ga(III), and In(III) Complexes with Octaphenyltetraazaporphine // *Rus. J. of Coordinat. Chem.* 2004. V. 30. N 11. P. 765–773.
12. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 450 с.

N.S. Savenkova, R.T. Kuznetsova, V.A. Svetlichnyi, G.V. Mayer, S.S. Ivanova, P.A. Stuzhin, I.P. Kalashnikova, L.G. Tomilova.
Optical limitation of high power laser radiation by bis(phthalocyaninato)lanthanide and azaporphyrin complexes.

The spectral-luminescent, photochemical and nonlinear optical properties of azaderivatives of porphin are investigated. On the basis of the analysis this spectral-luminescent characteristic were estimated the efficiency of formation of ionic form, triplet molecules, phototransformation and limitation powerful laser radiation in UV and visible spectrum.