

На правах рукописи



**Ермолина Елена Геннадьевна**

**СПЕКТРОХИМИЯ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ПОРФИРИНОВ С ЛЮТЕЦИЕМ И ГАДОЛИНИЕМ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск 2011

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета и в лаборатории фотофизики и фотохимии молекул Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук  
профессор кафедры физической  
и коллоидной химии

Кузнецова Римма Тимофеевна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
кандидат химических наук

Коботаева Наталья Станиславовна

Вайтулевич Елена Анатольевна

**Ведущая организация:** Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «15» декабря 2011 г. в 14.00 час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 Национального исследовательского Томского государственного университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, факс: (3822) 52-98-95.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Национального исследовательского Томского государственного университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 32.

Автореферат разослан «09» ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент



Т.И. Изаак

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Биомедицинский эффект порфиринового макроцикла используется на протяжении многих лет, способствуя изучению и применению реакции фотосинтеза *in vivo*. В последнее десятилетие порфирины вновь привлекли к себе пристальное внимание учёных благодаря возможности их использования наряду с медицинскими применениями еще и в различных функциональных устройствах. Принципы и практические методы получения новых функциональных материалов с заданными свойствами основываются на фундаментальных физических и химических явлениях и свойствах веществ. Современные литературные данные показывают, что металлокомплексы с органическими молекулами, в том числе и с порфиринами, содержащие в структуре «тяжелые» атомы (например, иридий, палладий, платину) проявляют неординарные спектрально-люминесцентные свойства, использование которых перспективно при создании ряда оптических устройств: органических светодиодов, солнечных ячеек, оптических сенсоров, ограничителей мощного лазерного излучения и т.п. Лантанид-порфирины принадлежат к наименее изученным из этой категории соединений, хотя из экономических соображений являются более доступными по сравнению с комплексами платиноидов. Кроме того, существует ограниченный ряд порфиринов с некоторыми лантанидами в центре макроцикла, обладающих 4f-люминесценцией в ИК-области, которая используется в фотодинамической терапии. Для изучения механизма и повышения эффективности этой люминесценции необходимо изучение совокупности фотопроцессов в идентичных лигандах. Согласно литературным данным, введение в структуру молекул лантанид-иона в виде комплекса с хелатирующими агентами в периферическом заместителе облегчает синтез и стабильность таких структур, при этом ожидается увеличение выхода 4f-люминесценции, которое связано с увеличением выхода триплетных молекул. Исследование молекул тетрапирролов, содержащих лантанид-ион не только в центре макрокольца, но и в периферическом хелатирующем заместителе, представляет научный интерес, как с фундаментальной, так и практической точек зрения. Таким образом, фундаментальное изучение связи физико-химических свойств со структурой новых замещенных молекул порфиринового класса в зависимости от межмолекулярных взаимодействий с сольватной оболочкой для создания на их основе конкретных эффективных оптических устройств высоко актуально.

В связи с этим **цель** настоящей работы заключается в спектроскопическом исследовании физико-химических свойств ряда новых комплексов замещенных тетрафенилпорфирина с Lu(III) и Gd(III) в основном и возбужденных электронных состояниях в зависимости от структуры, межмолекулярных взаимодействий в сольватной оболочке и интенсивности возбуждающего излучения для прогнозирования их использования в современных оптических устройствах.

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

**1.** Изучить спектрально-люминесцентные свойства некоторых производных тетрафенилпорфирина (TPP) из ряда впервые синтезированных безметалльных производных (свободных оснований –  $H_2TPP$ ) и их металлокомплексов (всего 15 соединений) в сравнении с хорошо изученными незамещенным  $H_2TPP$  и его

комплексом с цинком ZnTPP: спектров поглощения, спектров испускания (флуоресценции и фосфоресценции), спектров возбуждения люминесценции соединений в жидких (298K) и замороженных (77K) растворах и твердотельных матрицах различного строения в присутствии кислорода воздуха и в условиях деаэрирования растворов.

2. Определить кислотно-основные характеристики ряда замещенных тетрафенилпорфирина в основном и электронно-возбужденных состояниях.

3. Исследовать нелинейно-оптические свойства и спектры наведенного поглощения при действии мощного лазерного возбуждения.

4. Измерить спектрально-кинетические характеристики процессов с участием возбужденных состояний.

5. Исследовать фотохимические процессы, протекающие при мощном лазерном возбуждении, идентифицировать продукты фотохимических превращений.

**Научная новизна.** Впервые определены спектрально-люминесцентные характеристики новых комплексон(ат)замещенных тетрапирролов и их металлокомплексов в жидких и замороженных растворах, измерены квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции, времена жизни триплетных состояний.

Впервые определена эффективность присоединения протона –  $pK_a$  – в основном, электронно-возбужденных франк-кондоновских и флуоресцентном равновесном состояниях для комплексон(ат)замещенных тетрафенилпорфирина. Показано, что в комплексон(ат)замещенных происходят более значительные перестройка электронной плотности и сольватной оболочки, чем в незамещенных.

Впервые изучены процессы расселения нижнего триплетного состояния для тетрафенилпорфирина и его комплексон(ат)замещенных при взаимодействии с кислородом в жидких и замороженных растворах, установлено влияние деаэрирования растворов на выход долгоживущей люминесценции комплексов с лантанидами.

Впервые изучено поглощение из возбужденных состояний комплексон(ат)замещенных тетрапирролов. Показано, что все изученные соединения ослабляют мощное импульсное лазерное излучение за счет поглощения из возбужденных состояний в области 400-540 нм с максимальным поглощением в области 440-480 нм.

Впервые изучены фотохимические процессы, протекающие в растворах комплексон(ат)замещенных тетрапирролов и их металлокомплексов под действием мощного лазерного излучения, и определены их количественные характеристики. Показано, что в растворах хлороформа основным продуктом фотопревращений свободных оснований является протонированная форма, для лантанидных металлокомплексов – протонированная форма лиганда с предварительным отрывом лантанид-иона.

Впервые изучены кинетические характеристики поглощения из возбужденных состояний комплексон(ат)замещенных тетрапирролов. Предложены схемы возникновения замедленной флуоресценции в растворах тетрафенилпорфирина и его комплексон(ат)замещенных.

Впервые показана возможность использования лантанид-порфиринов в качестве чувствительного элемента сенсора для определения концентрации кислорода в газовой смеси.

**Практическая значимость работы.** Результаты по определению фотофизических и фотохимических характеристик (квантовые выходы флуоресценции, фосфоресценции, фотопревращений и выходы 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.

Результаты по изучению люминесцентных свойств лантанид-порфиринов могут быть использованы для создания светоизлучающих слоёв органических светодиодов.

Результаты по исследованию поглощения из возбужденных состояний комплексон(ат)замещенных тетрафенилпорфиринов могут быть использованы в нелинейной оптике для создания лазерных лимитеров – ограничителей мощного ( $>50$  МВт/см<sup>2</sup>) импульсного излучения как в зеленой (532 нм), так и в синей (440-480 нм) областях спектра.

Особенно важными для практического применения являются результаты по исследованию влияния кислорода на выход фосфоресценции и замедленной флуоресценции лантанид-порфиринов, которые могут быть использованы для создания чувствительного элемента сенсора для определения кислорода в газовой смеси с перспективой применения в медицине, химической и пищевой промышленности, топливно-энергетическом комплексе и экологическом контроле.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Влияние лантанид-иона на фотонику порфиринов определяется его положением в макромолекуле: при введении его в центр макрокольца увеличивается выход фосфоресценции в соответствие с эффектом тяжелого атома. Введение лантанид-иона в периферический выходящий из сопряжения заместитель-комплексон неоднозначно влияет на люминесцентные характеристики комплексон-замещенных тетрафенилпорфирина: увеличивает выход люминесценции металлокомплексов и уменьшает выход фосфоресценции свободных оснований с образованием замедленной флуоресценции.

2. Для свободных оснований тетрафенилпорфирина и его комплексон(ат)замещенных образование замедленной флуоресценции обусловлено промежуточным взаимодействием с кислородом, присутствующим в растворителе. Интенсивность фосфоресценции лантанид-порфиринов зависит от степени деаэрирования растворов, что позволяет использовать эти соединения при создании чувствительных элементов оптических сенсоров на кислород.

3. Стабильность металлокомплексов тетрапирролов к сольво-протолитической диссоциации в протонодонорных растворителях и последующее протонирование лиганда характеризуются кривыми титрования и определяемыми из них значениями  $pK_n$  и  $pK_a$ . Основность комплексонат-замещенных тетрафенилпорфирина существенно увеличивается при возбуждении, а стабильность металлокомплексов уменьшается.

4. Комплексон(ат)замещенные тетрафенилпорфирины и комплексы тетрафенилпорфирина с Lu(III) и Gd(III) в центре макрокольца ослабляют мощное импульсное наносекундное излучение 2 гармоники Nd:YAG лазера за счет более эффективного поглощения из возбужденных состояний, которое увеличивается для изученных соединений в области 440-480 нм, что перспективно для создания лазерных лимитеров на эту область.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на V-th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (Москва, 2008), IX-ой и X-ой Международных конференциях «Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул» (Томск, 2009, 2011), IV-ой и VI-ой Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2008, 2010), VI-ой Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2009), Молодёжной научной конференции в рамках Первого Томского фестиваля науки (Томск, 2009), X-ой и XI-ой Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2009; Одесса, Украина, 2011), International Conference on Organic Nanophotonics (ICON-RUSSIA) (Санкт-Петербург, 2009), XI-ой Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2010), XXII-ом Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2010), Молодёжной научной школе «Фотоника и оптические технологии» (Новосибирск, 2010), III-ей Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы радиофизики» (Томск, 2010), International Conference on Coherent and Nonlinear Optics collocated with International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO-LAT 2010) (Казань, 2010), I-st International Conference on Luminescence of Lanthanides (Одесса, 2010), 17-ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-17) (Екатеринбург, 2011), Всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур» (Черноголовка, 2011), XVII-ой Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2011), I-ой Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск, 2011), XXV-ой Международной Чугаевской конференции по координационной химии и II-ой Молодёжной конференции-школе «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Суздаль, 2011).

**Работа выполнялась в рамках** Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г., мероприятия 1.3.2 ГК № П64, 1.1 ГК № 02.740.11.0444, 1.2.1 ГК № П1128; гранта для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4297.2010.2); гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований 08-02-90003-Бел\_а; проекта УМНИК ГК №9545п/14200.

**Вклад автора.** Основные результаты диссертации получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Совместно с научным руководителем работы д.ф.-м.н. профессором Кузнецовой Р.Т. поставлена научная задача, обсуждены и опубликованы основные результаты исследований.

Синтез всех исследованных соединений проводился под руководством профессора Ю.В.Коровина в Физико-химическом институте им. В.А.Богатского Национальной Академии Наук Украины (г. Одесса, Украина).

Полимерные пленки для изучения сенсорной способности лантанид-порфиринов синтезированы н.с. лаборатории лазерной физики ОСП «СФТИ ТГУ» Солодовой Т.А.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается использованием современной аппаратуры высокого класса точности, воспроизводимостью результатов в пределах погрешности, их согласием с имеющимися литературными данными для известных незамещенных соединений, а также практическим использованием полученного в работе фундаментального результата для создания активной среды оптического сенсора.

**Публикации.** Результаты исследований по диссертационной работе опубликованы в 16 работах. Из них 9 статей в рецензируемых журналах и 7 материалов и трудов конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 129 страницах, состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы из 128 наименований; содержит 44 рисунка и 11 таблиц.

## 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 одном из которых содержатся общие сведения о связи структуры и электронных спектров порфириновых соединений, имеющиеся на настоящий момент, данные о влиянии среды и электромагнитного излучения на физико-химические свойства порфириновых молекул. Другой раздел посвящен применению тетрапиррольных соединений в современных областях науки, техники и народного хозяйства.

**Вторая глава** посвящена описанию объектов и методов исследования.

В качестве объектов исследования были выбраны свободные основания *пара*-моноаминотетрафенилпорфирина и их комплексы с d-металлами, содержащие в качестве заместителя в одном из фенильных циклов остаток аминополикарбоневой кислоты: этилендиаминтетрауксусной (EDTA) (а) или диэтилентриаминпентауксусной (ДТРА) (b), либо их комплексы с Lu(III) (c, d) (рис. 1), а также комплексы незамещенного тетрафенилпорфирина с лантанид-ионами Lu(III) и Gd(III) (рис. 2).

Выбор данных соединений позволяет изучить влияние положения тяжёлого атома на физико-химические свойства соединений. Выбор лютеция и гадолиния из всего ряда лантанидов обусловлен положением энергетических уровней этих ионов, лежащих выше нижнего триплетного состояния лиганда. Это позволит изучить деградацию энергии возбуждения в лиганде, исключая участие энергетических уровней самого лантанид-иона.

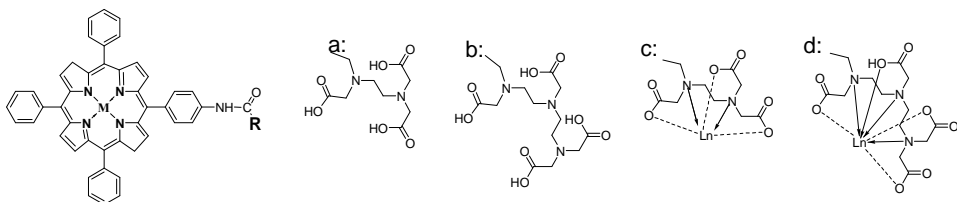


Рис.1. Структурные формулы и обозначения комплексон(ат)замещенного тетрафенилпорфирина и его металлокомплексов:

**H<sub>2</sub>ATPP-EDTA:** M=2H<sup>+</sup>, R=a;

**H<sub>2</sub>ATPP-DTPA:** M=2H<sup>+</sup>, R=b;

**H<sub>2</sub>ATPP-LuEDTA:** M=2H<sup>+</sup>, R=c, Ln=Lu;

**H<sub>2</sub>ATPP-LuDTPA:** M=2H<sup>+</sup>, R=d, Ln=Lu;

**H<sub>2</sub>ATPP-GdEDTA:** M=2H<sup>+</sup>, R=d, Ln=Gd;

**H<sub>2</sub>ATPP-GdDTPA:** M=2H<sup>+</sup>, R=d, Ln=Gd;

**CoATPP-LuEDTA:** M=Co<sup>2+</sup>, R=c, Ln=Lu;

**CoATPP-LuDTPA:** M=Co<sup>2+</sup>, R=d, Ln=Lu;

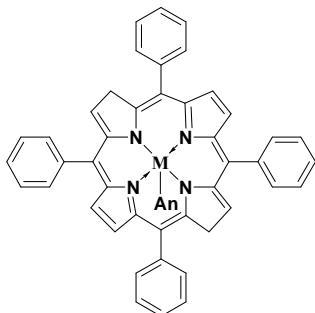
**NiATPP-LuDTPA:** M=Ni<sup>2+</sup>, R=d, Ln=Lu;

**CuATPP-LuDTPA:** M=Cu<sup>2+</sup>, R=d, Ln=Lu;

**ZnATPP-LuEDTA:** M=Zn<sup>2+</sup>, R=c, Ln=Lu;

**ZnATPP-LuDTPA:** M=Zn<sup>2+</sup>, R=d, Ln=Lu.

Рис. 2. Структурные формулы и обозначения незамещенного тетрафенилпорфирина и его металлокомплексов:



**H<sub>2</sub>TPP:** M=2H<sup>+</sup>;

**ZnTPP:** M=Zn<sup>2+</sup>;

**ClLuTPP:** M=Lu<sup>3+</sup>, An=Cl<sup>-</sup>;

**acacLuTPP:** M=Lu<sup>3+</sup>, An=acac<sup>-</sup>;

**ClGdTPP:** LuTPP: M=Gd<sup>3+</sup>, An=Cl<sup>-</sup>.

В качестве растворителей были выбраны протонодонорный неабсолютно-этанол и апротонный хлороформ (марки х.ч.), добавкой при исследовании кислотно-основного равновесия являлась соляная кислота (HCl). ClLuTPP и ClGdTPP также исследованы в полимерных плёнках на основе стирола (St-POSS15-25), трет-бутилметакрилата (tBu-POSS-15, tBu-POSS-25) и метилцеллюлозы.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре CM2203 (Solar). Спектры люминесценции при комнатной температуре и температуре жидкого азота (77K) измерялись на спектрометре Cary Eclipse (Varian) с криостатом Optistat DN (Oxford Instruments), который позволяет осуществлять дегазацию замороженных растворов методом циклической откачки до 10<sup>-3</sup> атм. Квантовые выходы излучения определялись по стандартной методике с погрешностью 10 % при использовании в качестве эталона ZnTPP с квантовым выходом флуоресценции при комнатной температуре 0.03 и фосфоресценции в замороженном растворе 0.015. Времена жизни фосфоресценции оценивались на основании экспоненциальных зависимостей I<sub>0</sub>/I от t при варьировании времени задержки в миллисекундном диапазоне, погрешность определения в случае моноэкспоненциальной зависимости не превышает 10%.

Кислотно-основные взаимодействия, характеризующие реакционную способность основного и возбужденных состояний тетрапиррольных молекул с протонами, находящимися в сольватной оболочке, изучены методами электронной

спектроскопии. В качестве характеристики основности для неводных растворов выбрана величина  $pK_a$  кислотности кислоты, сопряженной данному основанию, которая для основного и равновесного флуоресцентного состояний определяется из экспериментальных кривых титрования, построенных по изменениям в электронных спектрах поглощения и спектрах флуоресценции растворов с добавлением кислоты. Для возбужденного франк-кондоносского состояния  $pK_a^{фк}$  определяется из сдвигов максимумов полос поглощения нейтральной и ионной формы по методу циклов Фёрстера. Погрешность определения  $pK_a$  этим методом составляет  $\pm 0.1$ .

Для исследования зависимости пропускания от интенсивности падающего излучения и возникающих при этом фотохимических превращений в качестве источника возбуждения использовали вторую гармонику Nd:YAG лазера ( $\lambda=532$  нм) с интенсивностью до  $300 \text{ МВт/см}^2$ . 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  $W$ . Погрешность измерения  $KO$  составляет 7%. Протекание фотохимических превращений контролировали по изменениям электронных спектров поглощения до и после облучения, на основании которых определены абсолютные квантовые выходы фотопревращений с погрешностью 10%.

Спектры короткоживущего наведенного поглощения измерялись на установке наносекундного лазерного фотолиза со спектрофотометрической регистрацией. Данный метод помимо спектральных характеристик поглощения из возбужденных состояний позволяет регистрировать кинетику образования и гибели короткоживущих промежуточных продуктов путем наблюдения за изменением электронного спектра поглощения системы после возбуждающего импульса. Источником возбуждения служил азотный лазер LN 1000 (PRA, Канада) с энергией вспышки 1–2 мДж (337.1 нм), длительностью 1 нс и частотой повторения импульсов до 20 Гц. Спектрофотометрическая система регистрации состояла из зондирующей лампы ДКСШ-120 в эллиптическом отражателе, фокусирующем свет на кювету с образцом.

**В третьей главе** представлены результаты по изучению спектрально-люминесцентных свойств исследованных тетрапиролов.

На рис. 3 и 4 представлены спектры поглощения свободных оснований и их металлокомплексов. Все соединения содержат интенсивную узкую В-полосу в области 420 нм (полосу  $S_0$ ), которая связана с перераспределением электронной плотности во всем макроцикле и имеется у всех тетрапиррольных соединений. У свободных оснований в видимой области существуют  $Q_x$ - и  $Q_y$ -полосы, соответствующие  $S_0$ - $S_1$  переходу с более локальным изменением электронной плотности (в пределах каждого пятичленного цикла), расщепленному на  $x$ - и  $y$ -составляющие вследствие  $D_{2h}$  симметрии молекулы, в электронных спектрах поглощения присутствуют четыре максимума, отражающие электронно-колебательные переходы в каждой из  $Q$ -полос (рис.3).

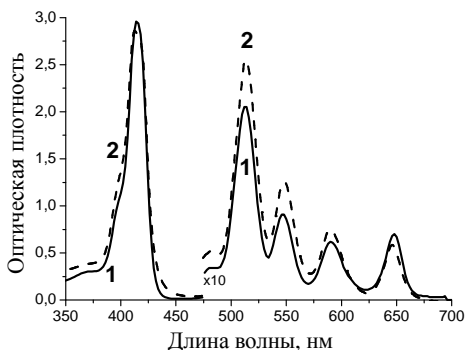


Рис. 3. Спектры поглощения свободных оснований в этаноле: 1 –  $H_2TPP$ , 2 –  $H_2ATPP-DTPA$ .

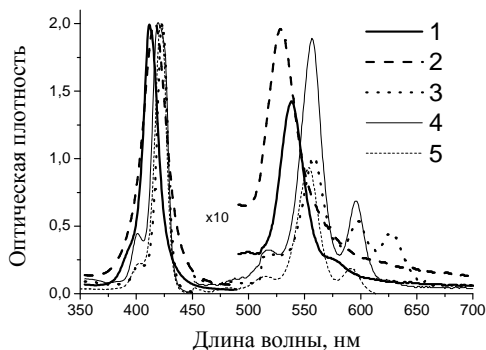


Рис. 4. Спектры поглощения металлокомплексов в этаноле: 1 –  $CuATPP-LuDTPA$ , 2 –  $NiATPP-LuDTPA$ , 3 –  $ZnATPP-LuEDTA$ , 4 –  $ZnTPP$ , 5 –  $CIGdTPP$ .

Металлокомплексы порфиринов – частицы с более высокой  $D_{4h}$  симметрией, поэтому спектр упрощается вследствие вырождения возбужденных состояний, наряду с В-полосой, смещенной в длинноволновую область по сравнению со свободными основаниями, остается одна Q-полоса с набором колебательных максимумов (рис. 4). Введение заместителя-комплексон(ат)а в один из фенильных циклов практически не изменяет положение полос поглощения как свободных оснований, так и металлокомплексов, что объясняется неплоской геометрией  $H_2TPP$  и его производных – фенильные циклы вкладываются в В и Q – полосы лишь опосредовано, через индуктивный эффект мезо-углеродов, а также отсутствием низколежащих (ниже  $35000\text{ см}^{-1}$ ) собственных электронных уровней заместителя.

Спектральное положение флуоресценции практически не изменяется в результате замещения аминополикарбоновой кислотой: в спектрах флуоресценции проявляются два максимума при 650 и 716 нм, эффективность излучения замещенных из  $S_1$ -состояния, как правило, выше, чем для незамещенного  $H_2TPP$  (табл.1).

Табл. 1. Спектрально-люминесцентные свойства свободных оснований тетрапирролов в этаноле ( $\lambda_{\text{возб}}=555\text{ нм}$ ). Фосфоресцентные характеристики приведены для 77 К.

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{полг}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}^{\text{полг}}$ , л·моль·см <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ , нм	$\gamma_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фсф}}$	$\tau_{\text{фсф}}$ , мс	$\gamma_{\text{фсф}}$
$H_2ATPP$	415	400000	650 715	0.033	650 716 789 860	22.3 - 19.6 6.5	0.001
	514	18400					
	546	8000					
	592	5100					
	649	5400					

H <sub>2</sub> ATPP-EDTA	413	309520	650 716	0.059	650	1.3	0.005
	513	15700			720	-	
	549	10000			780	-	
	590	7140			850	3.4	
	646	3230					
H <sub>2</sub> ATPP-DTPA	414	285000	651 716	0.033	651	1.0	0.025
	514	15700			714	-	
	549	10000			850	4.5	
	590	7140					
	646	3230					
H <sub>2</sub> ATPP-LuEDTA	414	444400	650 716	0.039	648	-	0.003
	513	21280			720	-	
	548	10600			790	0.3	
	590	7450			850	1.4	
	646	7216					
H <sub>2</sub> ATPP-LuDTPA	414	150000	650 716	0.046	650	-	6×10 <sup>-4</sup>
	514	8000			714	-	
	548	6670			784	-	
	590	5550			854	-	
	646	4700					

Спектры долгоживущего излучения свободных оснований комплексон(ат) замещенных помимо излучения из T<sub>1</sub>-состояния (850 нм) содержат полосы, совпадающие по положению с флуоресценцией (650 и 716 нм), и полосу в области 785 нм. Времена жизни излучения с максимумами при 785 и 850 нм, измеренные для H<sub>2</sub>TRP в этаноле, различаются: 19.6 и 6.5 мс, соответственно, что свидетельствует о принадлежности этих полос различным формам молекулы. Спектр возбуждения долгоживущего излучения нейтрального раствора H<sub>2</sub>TRP и его комплексонат-замещенных при регистрации на 785 нм совпадает со спектром поглощения координационного комплекса по внутрициклическим азотам и не содержит полосы при 658 нм, наиболее интенсивной Q-полосы поглощения протонированной формы. При регистрации в полосах 650 и 850 нм форма спектра возбуждения совпадает со спектром поглощения нейтральной формы H<sub>2</sub>TRP (рис.5). Кроме того, показано, что интенсивность излучения при 785 нм зависит от температуры и увеличивается со временем (рис. 6). На основании данных фактов был сделан вывод о том, что полоса при 785 нм является фосфоресценцией фотопродукта, структура которого обусловлена образованием в замороженных растворах координационного комплекса с растворителем или кислородом.

Для комплексонат-замещенных отмечено уменьшение времени жизни нижнего триплетного состояния, являющееся одним из проявлений эффекта тяжёлого атома.

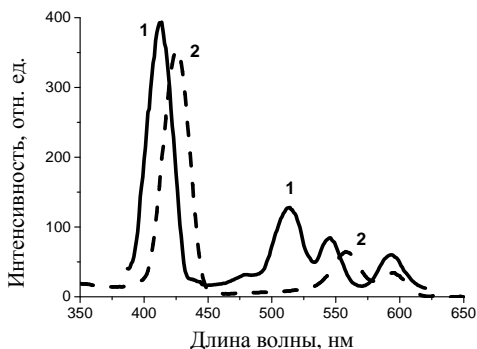


Рис. 5. Спектры возбуждения  $H_2TPP$  при  $T=77K$ : 1 – при регистрации в полосе 650 нм, 2 – при регистрации в полосе 785 нм.

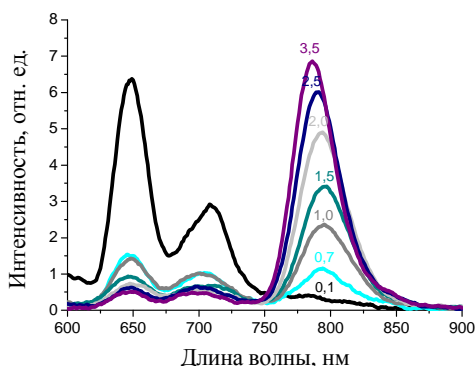


Рис. 6. Спектры долгоживущего излучения  $H_2TPP$  с вариацией времени задержки (мс).

Для металлокомплексов комплексонат-замещенного тетрафенилпорфирина также характерны незначительные сдвиги максимумов полос поглощения и флуоресценции относительно незамещенных металлокомплексов. Квантовые выходы флуоресценции при 298K для замещенных комплексов  $Zn(II)$  на 30% превышают выходы  $ZnTPP$ , у остальных комплексов эти значения меньше на порядки и близки к значениям для соответствующих незамещенных металлокомплексов (табл. 2). Спектры долгоживущего излучения при возбуждении светом длиной волны 555 нм содержат полосу фосфоресценции в области 780 нм, комплексы  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$  наряду с этой полосой имеют также полосу в области 730 нм, которая обусловлена существованием d-d состояний, локализованных на металле, либо зарядопереносных  $\pi-d$  или  $d-\pi$  состояний, лежащих вблизи триплетного состояния, локализованного на макроцикле.

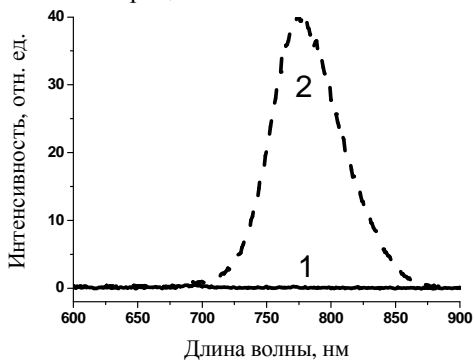


Рис. 7. Спектры фосфоресценции этанольного раствора  $ClGdTPP$  при 298 K: 1 – азириванный раствор, 2 – деазириванный раствор.

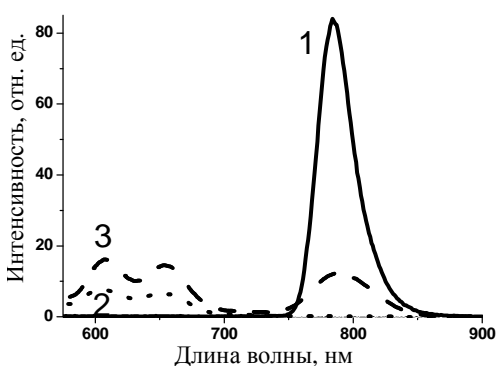


Рис. 8. Спектры долгоживущего излучения этанольного раствора  $ZnTPP-LuDTPA$  при 77 K – 1 и при 298 K – 2, 3. 1, 2 – азириванный раствор, 3 – деазириванный раствор.

Кроме обозначенных выше полос спектры флуоресценции замещенных металлокомплексов содержат замедленную флуоресценцию, что наблюдается и в случае комплексон(ат)замещенных свободных оснований. Значительное увеличение эффективного радиуса сольватированной молекулы, вызванное введением объёмного заместителя, содержащего большое количество гетероатомов, способствует более эффективному взаимодействию молекул с синглетным кислородом, образующимся в результате взаимодействия триплетного кислорода с триплетно-возбужденной молекулой порфирина. В результате такого взаимодействия появляется дополнительный канал тушения триплетно-возбужденных молекул: образование замедленной флуоресценции по механизму взаимодействия с синглетным кислородом, и расширяется область долгоживущего (мс) излучения. В то же время введение лантанид-иона в центр порфиринового макрокольца  $H_2TPP$  существенно увеличивает выход флуоресценции (от 3 до 40%) за счет усиления интеркомбинационной конверсии, не вызывая замедленной флуоресценции. Долгоживущее излучение для комплексов цинка с комплексонатзамещенным тетрафенилпорфирином получено также при комнатной температуре в дегазированных растворах, что делает их перспективными при создании оптических сенсорных устройств для определения кислорода.

Табл. 2. Спектрально-люминесцентные свойства металлокомплексов замещенного тетрафенилпорфирина в этаноле ( $\lambda_{возб}=555$  нм). Фосфоресцентные характеристики приведены для 77 К.

Соединение	$\lambda_{макс}^{погл}$ , нм	$\epsilon_{макс}^{погл}$ , л·моль·см <sup>-1</sup>	$\lambda_{фл}^{макс}$ , нм	$\gamma_{фл}$	$\lambda_{фсф}^{макс}$ , нм	$\tau_{фсф}$ , мс	$\gamma_{фсф}$
ZnTPP	422 558	470000 18140	602 656	0.030	781	25.0	0.015
ZnATPP- LuDTPA	422 558	276000 12000	603 655 710	0.0406	784 600 652	12.5	0.043
ZnATPP- LuEDTA	423 557	275000 20500	603 655 700	0.040	786 603 637 655	23.8	0.017
CuATPP- LuDTPA	412 539	275000 19800	602 657 716	-	737 790	0.44	0.016
NiATPP- LuDTPA	418 517 551	275000 18000 9000	651 717	0.002	730 775	0.44 0.33	0.001
CoATPP- LuEDTA (DMCO)	417 515 551	44400 21280 10600	-	-	781 730	-	$7.8 \cdot 10^{-5}$

C1LuTPP	419	276000	600	0.003	761	2.8	0.395
	550	12000	644				
	587	8000					
C1GdTPP	422	263000	603	0.001	772	0.12	0.061
	554	11000	649				
	591	7500	713				

При возбуждении в полосе Сорс (400 нм) наряду с широко известной для некоторых металлокомплексов незамещенного  $H_2TPP$  коротковолновой флуоресценцией пикосекундной длительности, для изучаемых соединений зарегистрировано коротковолновое долгоживущее излучение в области 500-530 нм со временем жизни порядка 2 мс, отнесенное нами к замедленной флуоресценции из высоковозбужденных состояний, которое может быть использовано для получения электролюминесценции.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования свойств возбужденных состояний комплексон(ат)замещенного тетрафенилпорфирина и его металлокомплексов: кислотно-основные, спектрально-кинетические, нелинейно-оптические и фотохимические характеристики.

Раздел 4.1 посвящен исследованию кислотно-основных взаимодействий. При добавлении кислоты в растворы свободных оснований в этаноле наблюдалась характерная для равновесия «свободное основание – протонированная форма» картина изобестической точки при 425 нм. По изменению электронных спектров поглощения были построены кривые титрования и определена характеристика основности молекулы –  $pK_a$  в различных электронных состояниях (табл. 3, рис. 9-11).

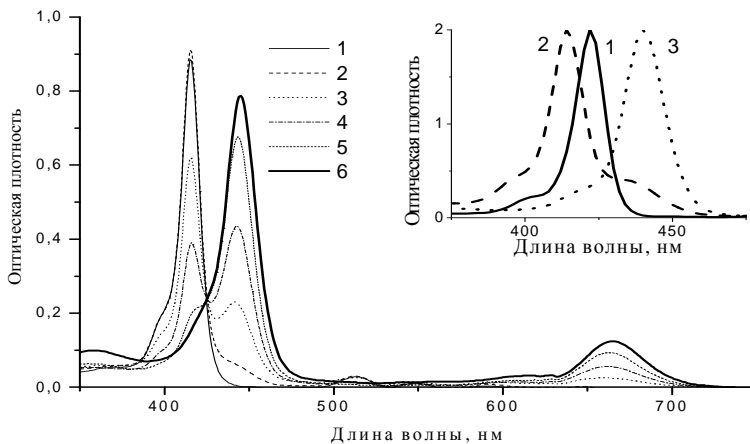


Рис. 9. Титрование этанольного раствора  $H_2ATPP-LuEDTA$  соляной кислотой: 1 – нейтральный раствор, 2 –  $10^{-3}$  М, 3 –  $3 \cdot 10^{-3}$  М, 4 –  $5 \cdot 10^{-3}$  М, 5 –  $10^{-2}$  М, 6 –  $3 \cdot 10^{-2}$  М. На вставке: диссоциация C1GdTPP в этаноле: 1 – поглощение C1GdTPP в области полосы Сорс, нейтральный раствор; 2 –  $C[HCl]=1.5 \cdot 10^{-3}$  М; 3 –  $C[HCl]=0.1$  М.

В основном состоянии основность изученных порфиринов от замещения меняется незначительно. Приведенные в таблице данные свидетельствуют о существенном увеличении основности замещенных свободных оснований в  $S_1$ -

франк-кондоновском состоянии (увеличении электронной плотности на пирролениновых атомах азота макрокольца) при возбуждении по сравнению с незамещенным  $H_2TPP$  за счёт мезомерного эффекта амино-группы, содержащейся в пара-положении одного из фенильных циклов. Большая разница  $pK_a(S_0) - pK_a(S_1)^{\Phi-K}$  в случае замещенных свидетельствует о более значительной внутримолекулярной перестройке – увеличении электронной плотности на пирролениновых атомах азота макрокольца, формирующих протоноакцепторный центр молекулы, что обусловлено наличием амино-группы с заместителем-комплексон(ат)ом в фенильном кольце. Разность  $pK_a(S_1)^{\Phi-K} - pK_a(S_1)^{\Phi-L}$ , характеризующая изменение сольватации молекулы, также существенно увеличивается при комплексон(ат)замещении, что свидетельствует о более эффективном взаимодействии с сольватной оболочкой возбужденных замещенных молекул.

Табл. 3. Значения  $pK_a$  свободных оснований в основном и электронно-возбужденных состояниях для этанольных растворов.

Соединение	$pK(S_0)$	$pK(S_1)^{\Phi-K}$	$pK(S_1)^{\Phi-L}$	$pK(S_{Cope})^{\Phi-K}$
$H_2TPP$	2.5	2.8	3.5	5.3
$H_2ATPP-C_{17}H_{35}$	2.6	6.4	2.8	5.7
$H_2ATPP-DTPA$	2.5	6.3	2.9	5.7
$H_2ATPP-EDTA$	2.3	6.0	2.7	5.5
$H_2ATPP-LuDTPA$	2.5	6.2	2.7	5.7
$H_2ATPP-LuEDTA$	2.4	6.2	2.6	5.7

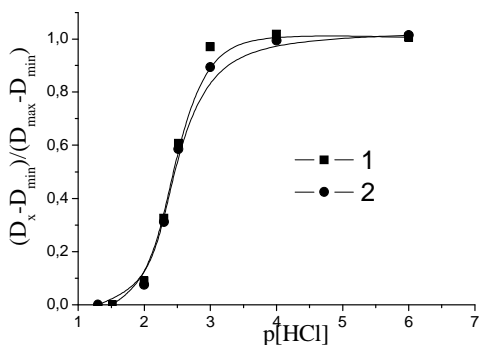


Рис. 10. Кривые титрования, построенные по падению оптической плотности в максимуме полосы поглощения нейтральной формы в этаноле: 1 –  $H_2ATPP-LuEDTA$ . 2 –  $H_2ATPP-LuDTPA$ .

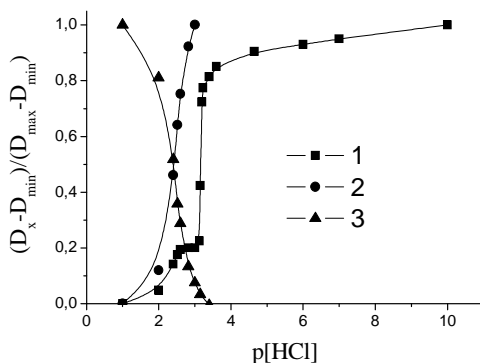


Рис. 11. Сольвопротолитическая диссоциация  $ClGdTPP$  в этаноле. Кривые титрования, построенные на различных длинах волн: 1 – максимум поглощения металлокомплекса (422 нм), 2 – максимум полосы поглощения свободного основания (414 нм), 3 – максимум полосы поглощения дипротонированной формы свободного основания.

Комплексы лантанид-порфиринов в кислых растворах подвергаются сольвопротолитической диссоциации с образованием протонированной формы

тетрапиррольного лиганда. В зависимости от силы координационных взаимодействий металла и лиганда сольвопротолитическая диссоциация и протонирование освобожденного лиганда протекает в две (в случае относительно слабых взаимодействий металл-лиганд) или в одну (в случае сильного взаимодействия металл-лиганд) спектрохимическую стадию. В первом случае равновесие «металлокомплекс – свободный лиганд» характеризуется изобестической точкой на начальных стадиях титрования, по изменениям электронных спектров поглощения построены кривые титрования и определена величина  $pK_n$  (рис. 11). Для комплекса  $ClGdTPP$  эта величина составила 3.3, для  $ClLuTPP$  и  $асасLuTPP$  – 1.4. Сопоставление полученных данных с данными табл.3 показывает, что если  $pK_n(\text{металлокомплекс}) > pK_a(\text{лиганда})$ , то наблюдается две спектрохимические стадии: деметаллирование и затем протонирование лиганда. В случае, когда  $pK_n(\text{металлокомплекс}) < pK_a(\text{лиганда})$ , конкуренция взаимодействия протонов сольватной оболочки с пирролининовыми атомами азота макроцикла с координационным взаимодействием металл-макроцикл приводит к одностадийной диссоциации металлокомплекса. Комплекс  $ClLuTPP$  более стабилен по сравнению с комплексом  $ClGdTPP$ , при возбуждении деметаллирование более эффективно.

Поглощению из возбужденных состояний посвящен раздел 4.2. Импульсное фотовозбуждение растворов тетрапирролов приводит за время лазерного импульса (1 нс) к образованию триплетных состояний исследуемых соединений ( $^3TPP$ ), характеризующихся спектром поглощения с максимумом в области 430 нм для свободных оснований и 460 нм для металлокомплексов (рис.12). Причем поглощение из возбужденных состояний более эффективно, чем из основного состояния, что обуславливает лимитирующий эффект соединений при взаимодействии их с мощным лазерным излучением (уменьшение пропускания с увеличением плотности мощности падающего излучения) (рис.13).

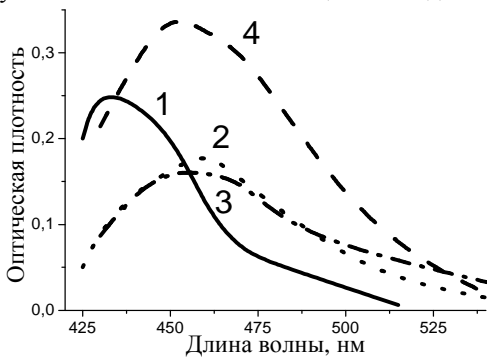


Рис.12. Спектры поглощения из возбужденных состояний: 1 –  $H_2ATPP-DTPA$ , 2 –  $ClGdTPP$ , 3 –  $ZnATPP-LuDTPA$ , 4 –  $ClLuTPP$ .

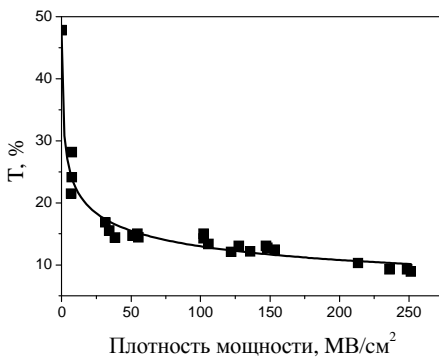


Рис. 13. Зависимость пропускания раствора  $ClGdTPP$  в этаноле от плотности мощности падающего излучения 2-ой гармоники  $Nd:YAG$ -лазера ( $\lambda=532$  нм).

Количественные характеристики нелинейности исследованных соединений в различных растворителях и твердотельных матрицах приведены в табл. 4, из

которой следует, что ClGdTPP и ZnATPP-LuDTPA лучше ослабляют мощное излучение на 532 нм по сравнению с ClLuTPP, потому что наведённое поглощение на этой длине волны для последнего меньше, чем для ClGdTPP. Отсюда следует, что при взаимодействии с мощным излучением на 430-460 нм нелинейное пропускание растворов должно уменьшиться существенно больше, чем на 532 нм.

Табл. 4. Нелинейно-оптические и фотохимические характеристики исследованных соединений в различных растворителях и твердотельных матрицах.

Соединение	Растворитель	T <sub>0</sub>	KO <sub>532</sub> <sup>250</sup>	(I <sub>785</sub> /I <sub>850</sub> ) <sup>+</sup> / (I <sub>785</sub> /I <sub>850</sub> ) <sup>-</sup>	Φ <sub>532</sub>
ZnTPP	эт	0.51	5.9	-	-
acacLuTPP	эт	0.52	2.4	-	-
		0.87	1.5	-	7.5·10 <sup>-6</sup>
	хл	0.32	2.9	-	3.6·10 <sup>-5</sup>
	TEOS	0.92	1.4	-	-
ClLuTPP	эт	0.50	3.5	-	1.6·10 <sup>-6</sup>
	хл	0.73	1.7	-	8.3·10 <sup>-5</sup>
ClGdTPP	эт	0.48	5.4	-	-
		0.64	1.7	-	2.2·10 <sup>-5</sup>
	хл	0.63	3.6	-	3.6·10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> TPP	хл	-	-	1.3	2.6·10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> ATPP-EDTA	хл	0.46	2.0	1.1	6.2·10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> ATPP-DTPA	хл	0.49	1.7	1.6	1.2·10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> ATPP-GdEDTA	эт	0.67	1.8	-	1.1·10 <sup>-6</sup>
	хл	0.38	1.5	-	6.9·10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> ATPP-GdDTPA	эт	0.59	6.2	-	-
	хл	0.28	8.6	-	3.3·10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> ATPP-LuEDTA	хл	0.49	1.5	2.1	2.0·10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> ATPP-LuDTPA	хл	0.54	4.6	1.0	3.6·10 <sup>-3</sup>
		0.41	2.1	-	1.7·10 <sup>-3</sup>
ZnATPP-LuEDTA	хл	0.71	3.6	-	-
CuATPP-LuDTPA	DMSO	0.57	1.8	-	-

Кинетика гибели возбужденных состояний (<sup>3</sup>H<sub>2</sub>TPP), описанная в разделе 4.3, в концентрированных растворах (до 5·10<sup>-4</sup> моль/л) в отсутствии кислорода подчиняется закону второго порядка (рис.13) с константами скорости k = (3.9÷5.0)·10<sup>-2</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> для свободных оснований и k = (2.8÷9.1)·10<sup>-2</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> для металлокомплексов. Основным каналом гибели триплетно-возбужденных молекул в этих условиях является классическая триплет-триплетная аннигиляция с образованием синглетно-возбужденной молекулы тетрапиррола и дальнейшей

радиационной её дезактивацией (рис.14). Спектр излучения при этом совпадает со спектром быстрой флуоресценции при значительном различии во временах жизни.

В присутствии кислорода в разбавленных растворах гибель возбужденных состояний ( $^3\text{H}_2\text{TPP}$ ) подчиняется уравнению первого порядка, начальная интенсивность замедленной флуоресценции значительно выше, и значения константы скорости больше на порядок, чем в случае отсутствия кислорода (табл. 5). Это свидетельствует о механизме возникновения замедленной флуоресценции, отличном от классической ТТ-аннигиляции. В этих условиях замедленная флуоресценция образуется по механизму обратной связи с синглетным кислородом, образованным в процессе взаимодействия триплетов с молекулярным кислородом (рис.15).

Табл. 5. Значения константы скорости образования замедленной флуоресценции

	$\text{H}_2\text{TPP}$	$\text{H}_2\text{ATPP-DTPA}$	$\text{H}_2\text{ATPP-LuDTPA}$	$\text{H}_2\text{ATPP-EDTA}$	$\text{ZnTPP}$	$\text{ZnTPP-LuDTPA}$	$\text{ClGdTPP}$	$\text{ClLuTPP}$
+ $\text{O}_2$	0.176	0.163	0.134	0.139	0.289	0.176	0.329	0.177
- $\text{O}_2$	0.048	0.042	0.039	0.050	0.037	0.028	0.091	0.043

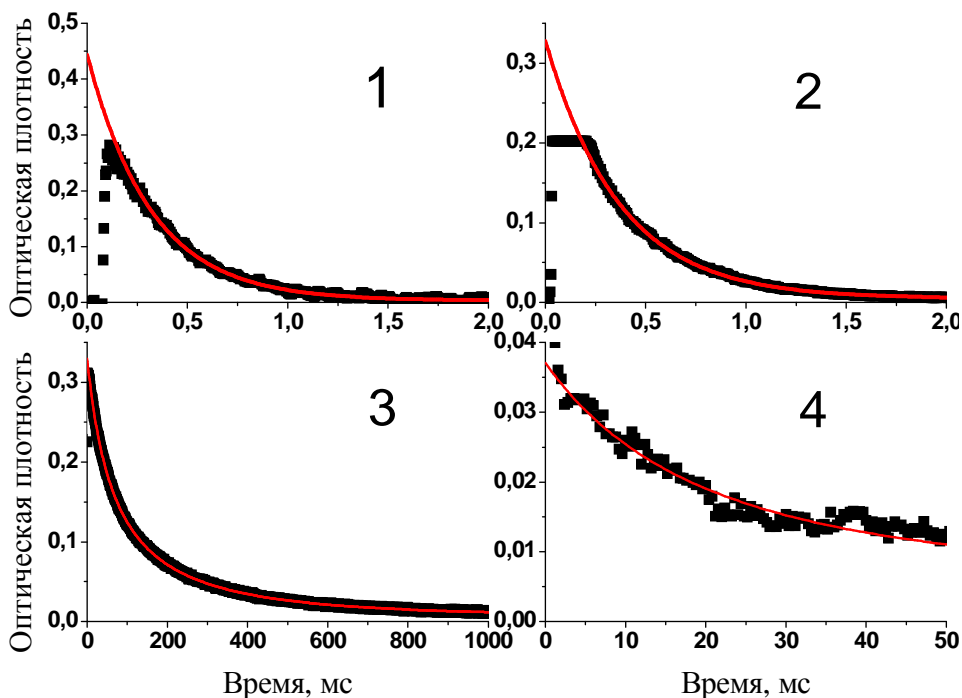


Рис. 13. Кинетика гибели триплетов  $\text{H}_2\text{ATPP-DTPA}$  в этаноле – 1, 3 и замедленной флуоресценции – 2, 4, полученная при лазерном фотолизе: 1, 2 – в присутствии кислорода, 3, 4 – обескислороженный раствор. Сплошные линии – результат аппроксимации.

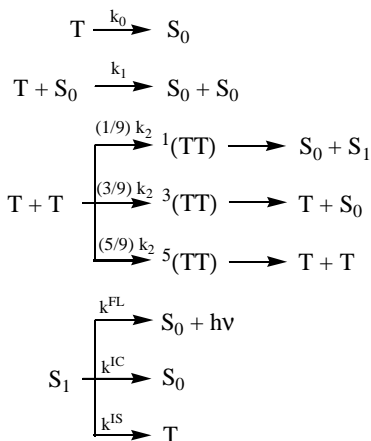


Рис. 14. Схема процесса образования замедленной флуоресценции по механизму ТТ-аннигиляции.

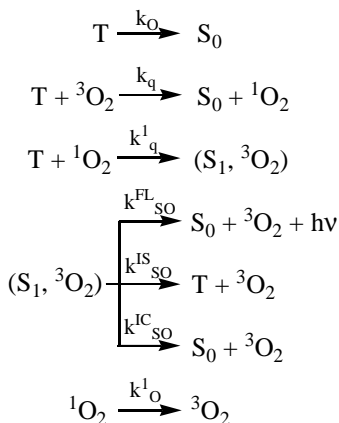


Рис. 15. Схема процесса образования замедленной флуоресценции по механизму обратной связи с синглетным кислородом.

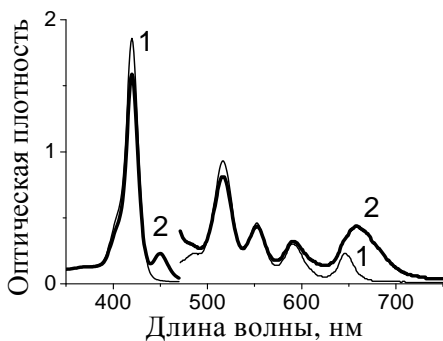


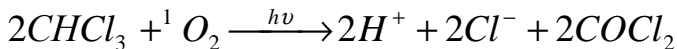
Рис. 16. Спектры поглощения  $H_2ATPP-GdDTPA$  в хлороформе до – 1 и после – 2 облучения раствора 2-ой гармоникой Nd:YAG лазера.  $W=50 \text{ МВт/см}^2$ .

В этаноле фотопревращения изученных соединений замедляются более, чем на два порядка (табл. 4).

Измерение спектров долгоживущего излучения показало, что относительная интенсивность излучения с максимумом на 785 нм, отнесённого к фосфоресценции промежуточного продукта (комплекса с кислородом), зависит от содержания кислорода. Чем больше выход такого излучения в присутствии кислорода, тем меньше участие этого комплекса в фотопревращениях, что коррелирует с выходами фотопревращений.

Поскольку оптические устройства предполагают взаимодействие с возбуждающим излучением, были изучены фотопревращения в растворах производных TPP. В разделе 4.4 показано, что под действием излучения 2-ой гармоники Nd:YAG-лазера ( $\lambda=532 \text{ нм}$ ) в растворах исследованных веществ в хлороформе происходят фотохимические превращения, регистрируемые по изменениям в электронных спектрах поглощения соединений. Основным продуктом фотопревращений свободных оснований и металлокомплексов является протонированная форма (рис. 16, сравнить с рис.9).

Отсюда следует, что взаимодействие с растворенным кислородом сенсбилизирует образование протонированных форм при облучении растворов ТРР и его производных в хлороформе. При облучении растворов в хлороформе мощным излучением при наличии кислорода в системе может протекать следующий процесс:



Далее образовавшиеся протоны взаимодействуют с ТРР в одном из возбужденных состояний, реакционноспособность которых с протоном больше по сравнению с основным состоянием, как видно из табл. 3. В результате последовательных шагов становится возможным протонирование производных тетрапиррола, что наблюдается в облученных растворах (рис.17). Меньшая растворимость и время жизни синглетного кислорода в этанольном растворе, а также отсутствие для него такой специфической реакции приводят к меньшим выходам фотопревращений тетрапирролов в этанольных растворах.

Спектры поглощения металлокомплексов под действием мощного лазерного излучения претерпевают изменения, свидетельствующие о протекании процесса сольвопротолитической диссоциации, описанного в четвёртой главе. Основным продуктом фотохимических превращений металлокомплекса является также протонированная форма тетрапиррольного лиганда.

В **пятой главе** показано практическое применение проведённых исследований люминесцентных свойств соединений при создании сенсорного материала для определения кислорода в газовой смеси ( $\text{O}_2 + \text{Ar}$ ).

Для исследования сенсорной способности соединения  $\text{ClGdTPP}$  и  $\text{ClLuTPP}$ , имеющие эффективную фосфоресценцию, были внедрены в полимерные плёнки на основе стирола, трет-бутилметакрилата и метилцеллюлозы. Максимумы спектра поглощения комплексов в пленках претерпевают незначительный батохромный сдвиг (до 5 нм) и уширение. Несколько уменьшается соотношение интенсивности В- и Q-полос (420 и 560 нм соответственно), связанное с изменением микроокружения молекул красителя в пленке по сравнению с раствором.

Основными характеристиками сенсора являются время отклика системы на поступление аналита, область определяемых концентраций и, в первую очередь, – чувствительность к аналиту, определяемая для оптических сенсоров отношением  $I_0/I_{100}$ , где  $I_0$  и  $I_{100}$  – интенсивность люминесценции при 0 и 100% аналита, соответственно. Величина чувствительности к кислороду для различных материалов, допированных  $\text{ClGdTPP}$  и  $\text{ClLuTPP}$ , с погрешностью 5% приведена в табл. 6. Приведенные в табл. 6 значения  $I_0/I_{100}$  позволяют надежно регистрировать присутствие и отсутствие кислорода в измерительной камере, а для  $\text{ClLuTPP}$  в пленке на основе метилцеллюлозы ( $I_0/I_{100} = 40$ ) близко к лучшим результатам, полученным для  $\text{PdOEP}$  (189) и  $\text{PtOEP}$  (83) в органически модифицированных золь-гель-пленках. Лучший результат получен для образцов с  $\text{ClLuTPP}$  в налитой пленке на основе метилцеллюлозы. Это объясняется большим выходом фосфоресценции в этом соединении и, по-видимому, оптимальным соотношением проницаемости и толщины пленки в данном случае. Полученные материалы отличает достаточно

короткое время отклика (рис. 17) около 1.0 с, попадающее в интервал 0.04 – 35.0 с, приводимый в литературе для оптических сенсоров.

Табл. 6. Чувствительность к кислороду ( $I_0/I_{100}$ ) для различных материалов, допированных ClGdTPP или ClLuTPP.

Соединение	Материал пленки	Толщина пленки мкм	$I_0/I_{100}$
ClGdTPP	tBu-POSS15	1.02	4.2
	St-POSS15	1.01	2.9
	St-POSS25	>1	2.6
	метилцеллюлоза spin-coating		3.3
	метилцеллюлоза налитая		5.1
ClLuTPP	tBu-POSS15	0.91	4.9
	St-POSS15	0.82	3.5
	St-POSS25	>1	7.7
	метилцеллюлоза spin-coating		9.3
	метилцеллюлоза налитая		40.0

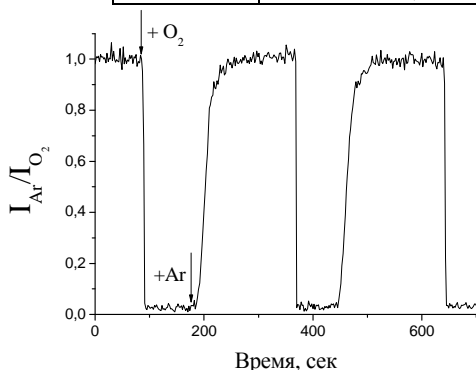


Рис. 17. Изменение интенсивности фосфоресценции на 780 нм для ClLuTPP в пленке на основе метилцеллюлозы; стрелками отмечено начало напускания в кювету чистого кислорода и аргона.

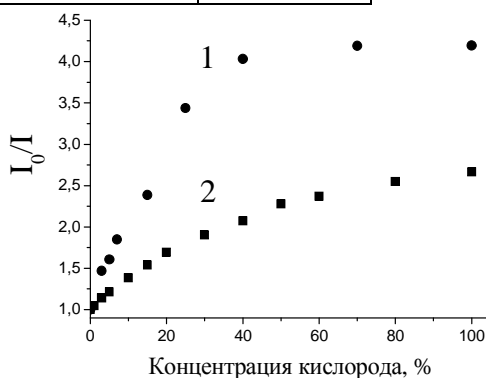


Рис. 18. Зависимость Штерна-Фольмера для ClGdTPP в пленке tBu-POSS15 – 1 и в пленке на основе метилцеллюлозы – 2.

Оптическое определение концентрации кислорода основано на физическом тушении фосфоресценции красителя молекулами кислорода, подчиняющееся уравнению Штерна-Фольмера:  $I_0/I = 1 + K_{SV}[O_2]$ , где  $I_0$  и  $I$  – интенсивность люминесценции в отсутствии кислорода и при концентрации кислорода  $[O_2]$  соответственно,  $K_{SV}$  – константа тушения Штерна-Фольмера. Для полученных нами материалов зависимость Штерна-Фольмера (рис. 18) отклоняется от линейной при концентрациях порядка 40%  $O_2$  для ClGdTPP и 10% для ClLuTPP. Такая зависимость, с одной стороны, осложняет определение высоких концентраций кислорода, но делает определение микроколичеств аналита более точным и значительно снижает минимальную определяемую концентрацию: для пленки St-

POSS25, допированной  $\text{ClLuTPP}$ , минимальная определённая концентрация кислорода в смеси с аргоном ограничивается точностью дозатора газов и составляет 0.05%  $\text{O}_2$ . Для создания практически действующего сенсора на кислород необходимо дальнейшее изучение влияния структуры твердотельных пленок на сенсорные характеристики порфиринов.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены спектрально-люминесцентные свойства новых комплексон(ат)замещенных порфиринов, установлена связь положения лантанида в структуре молекулы со спектроскопическими характеристиками поглощения и излучения. Показано, что введение заместителя-комплексона или его комплекса с лантанидом изменяет люминесцентные характеристики и приводит к уширению спектра долгоживущего излучения.

2. В протонодонорных растворителях изученные металлокомплексы подвергаются сольвопротолитической диссоциации с образованием протонированного по пирролениновым азотам лиганда. Стабильность комплекса в подкисленных растворах и последующее протонирование лиганда характеризуются последовательными кривыми титрования (величинами  $\text{pK}_n$  и  $\text{pK}_a$ ) и зависят от центрального иона: менее стабильным является комплекс с Gd, более стабильным – с Lu.

3. Для свободных оснований  $\text{H}_2\text{TPP}$  и его комплексонат-замещенных образование замедленной флуоресценции обусловлено промежуточным взаимодействием с  $\text{O}_2$ , присутствующим в растворителе.

4. Установлено влияние дегазации растворов на интенсивность фосфоресценции металлокомплексов и замедленной флуоресценции свободных оснований, что перспективно для использования этих соединений в качестве оптических сенсоров на кислород.

5. Изученные производные  $\text{H}_2\text{TPP}$  и лантанидпорфирины могут ослаблять мощное импульсное наносекундное излучение не только второй гармоники Nd:YAG-лазера (532 нм), но и мощное излучение в области 400-540 нм за счет более эффективного поглощения из возбужденных состояний.

6. Основным продуктом фотопревращений в хлороформе под действием мощного лазерного излучения видимого диапазона для свободных оснований является протонированная форма. Металлокомплексы под действием лазерного излучения претерпевают сольвопротолитическую диссоциацию с последующим протонированием образующегося свободного основания.

7. Фотостабильность лантанид-порфиринов и комплексон(ат)замещенных тетрафенилпорфирина, особенно в этаноле, достаточна для использования их в оптических устройствах и может быть увеличена введением основных добавок.

### Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Kuznetsova R.T., Ermolina E.G., Gadirov R.M., Mayer G.V., Stuzhin P.A., Kalashnikova I.P. Spectral-luminescent, photochemical and nonlinear optical properties of some cyclotetrapyrrole derivatives in liquid and solid media // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2008. – V. 12. – № 11. – P. 1173-1181.

2. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Солодова Т.А., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Семенишин Н.Н., Коровин Ю.В. Новые сенсорные возможности металлокомплексов порфиринов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – № 3. – С. 112-115.
3. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р. Т., Гадиров Р. М., Майер Г. В., Семенишин Н. Н., Русакова Н. В., Коровин Ю. В. Люминесценция свободных оснований комплексонатзамещенных производных тетрафенилпорфирина и их комплексов с лютецием // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. - № 5. – С. 387-392.
4. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М., Майер Г.В., Семенишин Н.Н., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесценция металлокомплексов комплексонатзамещенного тетрафенилпорфирина // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. - № 2. – С. 168-172.
5. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М., Майер Г.В., Семенишин Н.Н., Журавлёв С.А., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесцентные характеристики комплексов тетрафенилпорфирина с лютецием // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106. – № 5. – С. 750-755.
6. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Коровин Ю.В. Фотоника металлокомплексов тетрапирролов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 9/3. – С. 181-182.
7. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Гадиров Р.М., Майер Г.В., Семенишин Н.Н., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесценция свободных оснований комплексонатзамещенного тетрафенилпорфирина // Труды Томского Государственного университета. – 2010. – Т. 273. – Вып. II. – С. 50-52.
8. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Арабей С.М., Павич Т.А., Соловьёв К.Н., Калашникова И.П., Стужин П.А. Взаимодействие циклотетрапиррольных соединений с мощным лазерным излучением в растворах и твердотельных матрицах // Оптика атмосферы и океана. – 2010. – Т. 23. - № 1. – С. 71-78.
9. Ermolina E.G., Kuznetsova R. T., Rusakova N.V., Korovin Y. V., Arabei S. M., Pavich T. A. Photophysical and photochemical properties of some tetrapyrrole derivatives under power laser radiation // ICONO 2010: International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, ed. by C. Fabre, V. Zadkov, K. Drabovich. Proceedings of SPIE. – Vol. 7993 (SPIE, Bellingham, WA 2011), 799305.
10. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р. Т., Гадиров Р. М., Майер Г. В. Люминесценция свободных оснований комплексонатзамещенного тетрафенилпорфирина // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 340. – С. 228-230.
11. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Гадиров Р.М., Майер Г.В., Семенишин Н.Н. Проблемы люминесценции комплексонат-замещенного тетрафенилпорфирина // Материалы Молодёжной конкурс-конференции «Фотоника и оптические технологии 2010». – Новосибирск, 2010. – С. 40-41.
12. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Гадиров Р.М. Особенности фото процессов комплексонат-замещенного тетрафенилпорфирина // Физика и химия высокоэнергетических систем. Сборник материалов шестой всероссийской конференции молодых учёных. – 2010. Томск. – С.303-307.

13. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Гадиров Р.М., Майер Г.В., Семенишин Н.Н., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесценция металлокомплексов комплексонат-замещенного тетрафенилпорфирина // Международная конференция «Органическая нанофотоника» (ICON-Russia 2009). Симпозиум «Молекулярная фотоника». посвященный памяти академика А.Н.Теренина. Симпозиум «Фундаментальные основы нанофотоники». Сборник трудов. – 21-28 июня 2009 г., Санкт-Петербург. – С.213-221.
14. Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М., Семенишин Н.Н. Люминесцентные характеристики металлокомплексов комплексонат-замещенного тетрафенилпорфирина // Перспективы развития фундаментальных наук: труды VI международной конференции студентов и молодых учёных. Россия. Томск. 20–23 мая 2009г. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2009. – 334 с.
15. Ermolina E., Kuznetsova R., Telminov E., Mayer G., Arabei S., Pavich T., Solovyov K. The interaction of the optical radiation of different intensity with organic molecules in solutions and solid media // Proceedings of 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies /Ed. by G.V.Mayer and A.N.Soldatov. – Tomsk: Tomsk State University, 2008. – P. 256-259.
16. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Гадиров Р.М., Коровин Ю.В. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов тетрафенилпорфирина с лютецием // Физика и химия высокоэнергетических систем: Сборник материалов IV Всероссийской конференции молодых учёных (22-25 апреля 2008 г., г.Томск).- Томск: ТМЛ-Пресс. 2008. – 576 с.