

На правах рукописи

*Прок* -

**Прокопенко Александр Анатольевич**

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДА И ПРИРОДЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ  
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ДИПИРРОМЕТЕНОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Кузнецова Римма Тимофеевна**

**Официальные оппоненты:**

**Лобанов Антон Валерьевич**, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», кафедра общей химии, профессор

**Ткачев Алексей Васильевич** доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория терпеновых соединений, заведующий лабораторией

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук

Защита состоится 21 апреля 2020 года в 14 ч. 10 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.23, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» [www.tsu.ru](http://www.tsu.ru).

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:  
<http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/ProkopenkoAA21042020.html>

Автореферат разослан «\_\_\_» февраля 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Кузнецова  
Светлана Анатольевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы и степень ее разработанности**

Ковалентные комплексы органических соединений с катионами р-, д- и ф-элементов обладают высокой хромофорной активностью в видимой области электромагнитного спектра. Так комплексы дипиррометенов с дифторборатом (BODIPY) имеют высокий квантовый выход флуоресценции и хорошую фотостабильность. Они были синтезированы в конце прошлого столетия специально для использования в качестве лазерных активных сред и успешно заменили используемые тогда родаминовые, полиметиновые, кумариновые красители, и производятся для этих целей рядом коммерческих фирм. В зависимости от структуры введенных лигандов и свойств растворителей данные комплексы проявляют необходимые для этой цели свойства: широкая спектральная область (в видимой и ближней инфракрасной области электромагнитного спектра), интенсивное поглощение, высокая эффективность флуоресценции, хорошая стабильность при облучении.

В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов д-металлов с дипиррометенами (dpm), в частности, дипиррометенатов цинка  $[Zn(dpm)_2]$ , является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей в растворах и биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры лиганда и свойств среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами и требует глубокого изучения для дальнейшего целенаправленного практического использования.

Комплексы д-элементов с двумя дипиррометеновыми лигандами (dpm):  $[Zn(dpm)_2]$  синтезированы сравнительно недавно. Поэтому на данном этапе актуален поиск и изучение связи свойств со структурой новых, более эффективных соединений этого ряда для создания на их основе материалов не только для лазерных сред, но и для флуоресцентных зондов, оптических маркеров, сенсоров. Кроме того, активно ведутся разработки новых фотосенсибилизаторов для генерации синглетного кислорода, используемого для фотодинамической терапии (ФДТ) и фотокаталитических окислительных реакций. Систематическое изучение фотохимических и фотофизических свойств различных дипиррометенатов позволит выявить комплексы для успешного практического применения в современных оптических устройствах. Все это подтверждает **актуальность** проведенных исследований.

**Целью** диссертационной работы является установление закономерностей влияния структуры лиганда дипиррометеновых комплексов цинка на их физико-химические свойства (спектрально-люминесцентные, сенсорные, устойчивость в протонодонорных средах

и фотостабильность) под действием лазерного излучения с различной энергией и интенсивностью в условиях изменения температуры и состава окружающей газовой среды.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить спектрально-люминесцентные свойства ряда новых цинковых дипиррометенатов различного строения в сравнении с комплексами бора с аналогичными лигандами в растворах.

2. Исследовать долгоживущее излучение (фосфоресценцию и замедленную флуоресценцию) в зависимости от комплексообразователя, структуры лиганда, растворителя, его температуры (от 77 К до 300 К) и состава окружающей газовой смеси для поиска более экономичного и легко синтезируемого дипиррометената в качестве сенсорной среды на кислород.

3. Определить количественные характеристики устойчивости ряда цинковых комплексов дипиррометенов в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях.

4. Исследовать фотостабильность изучаемых дипиррометенатов при возбуждении мощным лазерным излучением в зависимости от длины волны и интенсивности возбуждения.

### **Научная новизна**

- На основании систематического изучения физико-химических свойств новых комплексов дипиррометенов с цинком (дипиррометенатов цинка –  $[Zn(dpm)_2]$ ) в сравнении с дипиррометенатами бора (BODIPY) с аналогичными лигандами при возбуждении их лазерным излучением с различными параметрами, установлено влияние комплексообразователя на физико-химические и оптические свойства.

- Впервые для тетрафенил- и тетрафенил-аза-замещенных дипиррометенатов цинка установлено наличие двойных максимумов в спектрах поглощения с необычным распределением интенсивности, обусловленного возникновением  $\pi$ -стэкинга в таких комплексах по сравнению с тетрафенил-BODIPY и тетрафенил-аза-BODIPY.

- Впервые на основании исследования долгоживущего излучения дипиррометенатов цинка в замороженных растворах (77 К) и твердотельных полимерных матрицах на основе метилцеллюлозы (при комнатной температуре) как при галогензамещенных лигандах, так и без такого замещения, установлена зависимость интенсивности фосфоресценции от состава окружающей газовой смеси и предложено использование таких систем в качестве эффективных и экономически выгодных сенсорных сред на кислород.

- Впервые показано, что устойчивость замещенных Zn-содержащих комплексов к выходу комплексообразователя в протонодонорных растворителях в  $S_1^{\Phi-K}$ -состоянии

уменьшается в следующем ряду:  $[Zn((Ph)_4-N-dpm)]$  ( $-lg[HCl]_{50} = 0.5$ )  $> [Zn((Ph)_4-dpm)_2]$  ( $-lg[HCl]_{50} = 0.97$ )  $> [Zn(Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2-dpm)_2]$  ( $-lg[HCl]_{50} = 2.1$ )  $> [Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$  ( $-lg[HCl]_{50} = 3.4$ )  $> [Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$  ( $-lg[HCl]_{50} = 4.7$ ). В  $S_0$ -состоянии этот ряд сохраняется, но характеристика устойчивости к выходу комплексообразователя в целом несколько ниже:  $-lg[HCl]_{50}$  от 1.5 до 5.

– Впервые установлена высокая фотостабильность для всех негалогенированных дипиррометеновых комплексов цинка, когда величины измеренных квантовых выходов фотопревращений  $\sim 10^{-5}$ , что связано с изменением механизма фотораспада в таких соединениях. Наиболее фотоустойчивым является комплекс  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ , так как фотораспад связан не с отрывом комплексообразователя, а с менее вероятным образованием триплетно-возбужденных состояний тетрафенилзамещенного дипиррометената цинка и менее эффективной генерацией  $^1O_2$ , участвующего в последующих стадиях фотораспада.

– Полученные результаты позволяют прогнозировать перспективность использования соединений ряда замещенных Zn-содержащих комплексов в различных оптических устройствах.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы**

Полученные в данной работе результаты могут способствовать расширению теоретических представлений в области физической химии растворов, координационной химии, органической химии и др. Обнаруженные зависимости позволяют прогнозировать ряд физико-химических и оптических свойств ранее неизученных молекулярных систем, представляющих собой сложные ансамбли органических флуорофоров.

Совокупность полученных результатов при исследовании долгоживущего излучения (фосфоресценции) в твердотельных матрицах на основе метилцеллюлозы, пропитанных этанольными растворами дипиррометенатов цинка, демонстрируют возможность создания более эффективного, легко синтезируемого и экономичного оптического сенсора на кислород по сравнению с известными, что может с успехом применяться в экологии, биологии, химии и медицине.

### **Методология и методы диссертационного исследования:**

Методологическая основа исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, заключалась в:

- систематическом анализе актуальных исследований и выделении ключевых направлений в исследовании физико-химических свойств комплексов дипиррометенов;
- планировании и выполнении экспериментов с использованием современных методов электронной спектроскопии;

- обработке и анализе полученных результатов и сравнении экспериментальных данных с литературными данными по физико-химическим свойствам цинковых комплексов дипиррометенов с различной структурой лигандов.

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

1. Изменение комплексообразователя В(III) в тетраметилдипиррометенатах на Zn(II) приводит к коротковолновому сдвигу максимумов поглощения и люминесценции и почти двукратному увеличению коэффициента поглощения.

2. Наличие двух специфических максимумов поглощения  $[Zn((Ph)_4\text{-dpm})_2]$  и  $[Zn((Ph)_4\text{-N-dpm})_2]$  связаны с  $\pi$ -стэкинговым взаимодействием фенильных циклов лигандов, лежащих в параллельных плоскостях (по типу «стопки»).

3. Многократное уменьшение выхода флуоресценции и появление фосфоресценции в комплексах с цинком без дополнительного введения атома галогена в структуру лиганда обусловлено участием тяжелого атома Zn и высоковозбужденных электронных состояний  $[Zn(\text{dpm})_2]$  разной мультиплетности вdezактивации энергии возбуждения.

4. Устойчивость дипиррометенатов цинка(II) в протонодонорных средах в  $S_0$ - и  $S_1^{\Phi\text{-K}}$ -состояниях ниже устойчивости дипиррометенатов бора(III) с аналогичными лигандами.

5. Фотопревращения дипиррометенатов Zn(II) и В(III) осуществляются по двум каналам: 1) взаимодействие протоноакцепторных центров лиганда в возбужденных Франк-Кондононовских состояниях со специфической сольватной оболочкой приводит к необратимому выходу комплексообразователя из комплекса; 2) в дипиррометенатах с малоэффективной флуоресценцией и высоким выходом триплетных состояний образуется синглетный кислород ( ${}^1\text{O}_2$ ), участвующий в дальнейшем образовании коротковолновых фотопродуктов.

#### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 14 международных и всероссийских научных конференциях, в том числе: Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2014, 2015, 2016), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2017, 2018, 2019), Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, 2015), Международной научной студенческой конференции МНСК-2016: Химия (Новосибирск, 2016), International Symposium «Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Казань, 2016), International Conference on Advances in Functional Materials (Южная Корея, 2016) Международная конференция AMPL (Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул) (Томск, 2015, 2017).

**Работа выполнялась в рамках** грантов Президента РФ НШ 512.2012.2, 1305.2014.2; грантов РФФИ 14-03-90011-Бел\_а, 18-33-00284-мол\_а, государственного задания Минобрнауки России (проект № 4.6027.2017/8.9), а также в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

### **Личный вклад автора**

Основные результаты диссертационной работы получены лично автором, либо при непосредственном его участии. Постановка задач и общее руководство работой осуществлялось научным руководителем доктором физико-математических наук, профессором Р. Т. Кузнецовой. Автором было осуществлено выявление актуальных направлений исследований в результате анализа литературных данных по теме работы, а также проведено обсуждение результатов с руководителем и подготовка публикаций.

Синтез изученных цинковых комплексов дипиррометенов выполнялся сотрудниками Института химии растворов РАН им Г. А. Крестова (г. Иваново) и Ивановского государственного химико-технологического университета с соблюдением методов контроля чистоты соединений под руководством доктора химических наук М. Б. Березина, доктора химических наук А. С. Семейкина, кандидата химических наук Н. А. Бумагиной. Соединения предоставлены сотрудникам Томского государственного университета на условиях совместных исследований и написания совместных публикаций.

**Достоверность** представленных результатов обеспечивается применением высокоточного оборудования для определения спектроскопических, фотохимических и сенсорных характеристик, многократной воспроизводимостью полученных результатов в пределах допустимой погрешности, их качественным согласием с полученными данными других авторов для дипиррометеновых комплексов с близкой по строению структурой, указанные в литературе.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (все статьи в российских научных журналах, переводные версии которых входят в Web of Science), 5 статей в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Web of Science и / или Scopus, 7 публикаций в сборниках материалов зарубежных международных научных конференций, школ-конференций и симпозиумов (1 из них зарубежная).

## **Соответствие содержания диссертации избранной специальности**

Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки) по областям исследования «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур» (п. 5 паспорта специальности) и «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» (п. 10 паспорта специальности).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 108 страницах, включает введение, три раздела, заключение, список использованной литературы, содержащий 83 наименования (из них 44 иностранных), содержит 54 рисунка и 7 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы и степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследований, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, сформулированы и представлены основные защищаемые положения, отмечается вклад автора, связь с плановыми работами, указывается достоверность результатов и апробация работы.

**Первый раздел диссертации** посвящен анализу литературных данных по химии дипиррометеновых соединений и их комплексов. Подробно приведены номенклатура и классификация дипиррометеновых соединений. Особое внимание уделено координационным комплексам на основе дипиррометенов, методам синтеза и физико-химическим свойствам. Кроме того, отмечены возможности практического использования дипиррометеновых комплексов в различных областях науки, медицины и техники. Проведен анализ изученных литературных данных, рассмотрены новые тенденции в области химии дипиррометенов и их аналогов, выявлены наиболее актуальные проблемные области в этом направлении.

**Второй раздел** включает описание объектов и методов исследования. В **подразделе 2.1** объясняется причина выбора объектов исследования, которыми служили цинковые комплексы дипиррометенов различной структуры. На рисунке 1 приведены структурные формулы новых систематически изученных в диссертационной работе комплексов и их обозначения.

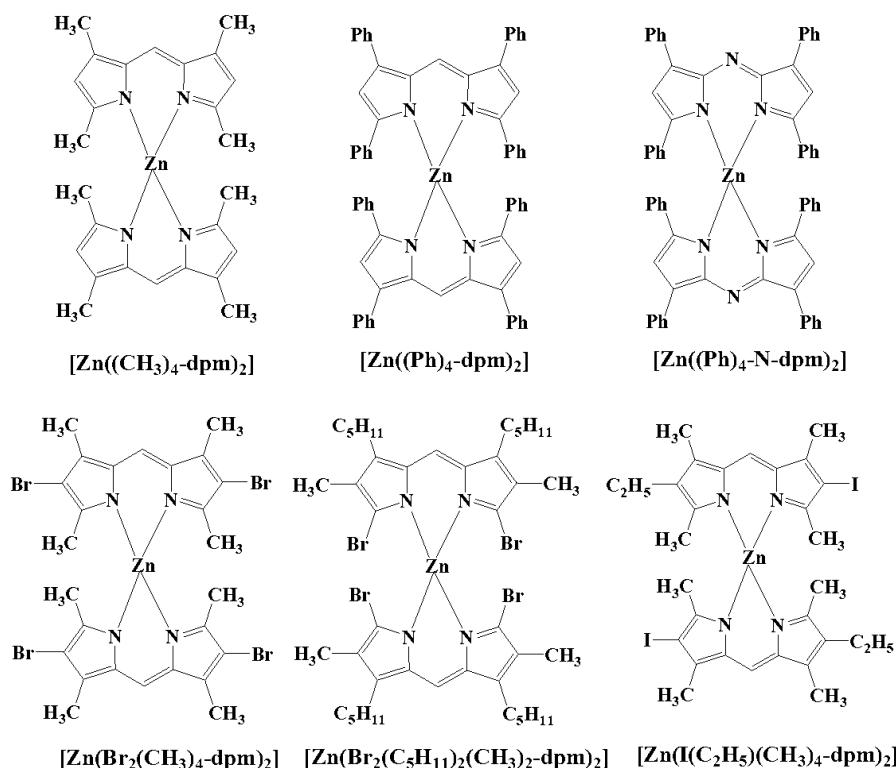


Рисунок 1 – Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Следует отметить, что обозначения, используемые в данной работе, не являются общепринятыми и применяются для краткости только в рамках этой работы. Выбранные для исследования ряды цинковых комплексов различаются строением (алкил-, фенил-, фенилаза- и галогензамещенные), что позволяет проследить влияние каждого заместителя на свойства и обуславливает выбор объектов (рисунок 1).

Комплексы цинка с дипиррометенами были синтезированы в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново) по установленным методикам контроля структуры и чистоты соединений. Состав и структура комплексов подтверждены данными ИК-спектроскопии, ПМР и элементного анализа, результаты опубликованы в работах сотрудников института, а также в совместных статьях. В качестве растворителя использовался циклогексан («чистый для анализа») и 95 % этанол. Добавки соляной кислоты HCl (33 % раствор 10.8 М, квалификации «особо чистый») применялись для оценки устойчивости комплексов в протонодонорных средах.

В данном подразделе также описаны методики приготовления твердотельных полимерных матриц на основе метилцеллюлозы (MC-100, Rea Chem) с различным содержанием цинковых комплексов дипиррометенов для исследования сенсорных характеристик. Порошок MC-100 прессовался в форме таблеток толщиной около 1 мм и диаметром около 7 мм, которые затем пропитывались растворами галоген дипиррометенатов в этаноле либо циклогексане с концентрациями  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$  М с последующей сушкой на воздухе в течение суток.

**В подразделе 2.2** приведены подробные описания методик экспериментов. Спектрально-люминесцентные характеристики (поглощения и излучения) растворов изученных комплексов измерялись с помощью спектрометра CM2203 («Solar»). Спектры люминесценции при комнатной температуре и температуре жидкого азота (77 К) регистрировались на спектрофлуориметре Cary Eclipse («Varian») с криостатом Optistat DN («Oxford Instrument»). Квантовые выходы люминесценции рассчитывались относительным методом путем сравнения спектров люминесценции соединения-эталона (стандарта) и образца с погрешностью 10 %.

Поскольку были исследованы сенсорные характеристики, приводится подробное описание разработанной в лаборатории ФФМ ФФ НИ ТГУ экспериментальной установки на основе спектрометра CM2203 («Solar»), дополненного устройством приготовления газовой смеси с программным управлением (УПГС) для изучения сенсорных свойств. В качестве газа-аналита использовался технический кислород (I сорт, ГОСТ 6331-78, чистота 99.7 %), газа-разбавителя – аргон высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94, чистота 99.998 %).

Фотохимические (абсолютный квантовый выход фотопревращений) характеристики определялись при возбуждении 2<sup>о</sup>й ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau_{имп} = 15$  нс) и 3<sup>е</sup>й ( $\lambda = 355$  нм,  $\tau_{имп} = 12$  нс) гармониками Nd:YAG-лазера (LQ129 и LQ529 («Solar»)). Квантовый выход фотопревращений оценивался с погрешностью 5 % по изменениям стационарных спектров поглощения до и после облучения.

Наряду с изучением молекулярной фотостабильности цинковых комплексов, в работе изучена устойчивость комплексов в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях. Определение устойчивости изученных комплексов проходило методом спектрофотометрического титрования. Для этого изучалась серия водно-этанольных растворов комплексов цинка с последовательно изменяющимся содержанием соляной кислоты. Учитывая литературные данные, в которых рассматривается механизм протонирования подобных соединений с последующим выходом комплексообразователя из комплекса, для определения устойчивости цинковых комплексов в протонодонорных растворителях выбрана величина  $-lg[HCl]_{50}$ , при которой процесс, связанный с диссоциацией координационных связей Zn–N и присоединением протона к азоту пиррольного цикла, осуществляется на 50 %. По точкам перегиба на кривых титрования, которые построены по изменению спектров поглощения и флуоресценции, определялось значение  $-lg[HCl]_{50}$ , которое показывает устойчивость комплекса в основном  $S_0$  или равновесном флуоресцентном  $S_1^{ФЛ}$  состоянии. Кроме того было рассчитано значение  $-lg[HCl]_{50}^{(S_1^{Ф-К})}$  в возбужденных  $S_1$  Франк-Кондоновских состояниях по уравнению Ферстера.

**В третьем разделе в подразделе 3.1** представлены результаты изучения спектрально-люминесцентных характеристик изученных цинковых комплексов. Показано, что спектры поглощения комплексов лежат в области 485-590-650 нм в зависимости от структуры лиганда и растворителя (таблица 1). Двухкратное увеличение числа хромофорных лигандов в гомолептическом дипиррометенате  $[Zn((CH_3)_4\text{-dpm})_2]$  приводит к увеличению коэффициентов экстинкции по сравнению с гетеролептическим  $(CH_3)_4\text{-BODIPY}$ , содержащим один дрм-лиганд (таблица 1). Введение в дипиррометеновый алкилзамещенный лиганд атомов галогенов в качестве заместителей вызывает длинноволновый сдвиг, уменьшает эффективность флуоресценции и приводит к увеличению фосфоресценции в замороженном этаноле из-за увеличения выхода интеркомбинационной конверсии по механизму «тяжелого атома» при сравнении с комплексами цинка без галогенов в лиганде, что позволяет рекомендовать такие комплексы для сенсорных и фотосенсибилизирующих синглетный кислород ( $^1O_2$ ) сред. Эффективность интеркомбинационной конверсии в дипиррометенатах цинка(II) увеличивается по сравнению с  $BF_2$ -аналогами.

Таблица 1 – Спектрально-люминесцентные свойства цинковых комплексов дипиррометенов в этаноле,  $10^{-5}$  М

Соединение, этанол, $10^5$ М	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм ( $\epsilon$ , $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ , нм ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм)	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм)
$[Zn((CH_3)_4\text{-dpm})_2]$	485 (146200)	491 (460)	0.008 (460)
$[Zn((Ph)_4\text{-dpm})_2]$	525 (297000) 577 (190000)	602 (510, 570)	0.01 (510) 0.05 (570)
$[Zn((Ph)_4\text{-N-dpm})_2]$	588 (431000) 650 (260000)	350 (290)	-
$[Zn(Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2\text{-dpm})_2]$	511 (94500)	517 (475)	0.005 (465)
$[Zn(Br_2(CH_3)_4\text{-dpm})_2]$	503 (98200)	512 (465)	0.007 (465)
$[Zn(I(C_2H_5)(CH_3)_4\text{-dpm})_2]$	501 (63400)	510 (475)	

Замена в лиганде алкильных заместителей на фенильные существенно увеличивает длинноволновый сдвиг спектров (рисунки 2, 3). Следует отметить, что для комплексов с фенильными циклами в лигандах  $[Zn((Ph)_4\text{-dpm})_2]$ , как с мезо-аза-замещением, так и с метиновой  $=CH$ -группой в мезо-положении, в длинноволновой области наблюдается широкая полоса поглощения с двумя максимумами: более интенсивным коротковолновым ( $S_0\text{-}S_2$ -переход: 525 нм) и менее интенсивным длинноволновым ( $S_0\text{-}S_1$ -переход: 570 нм), для

[Zn((Ph)<sub>4</sub>-dpm)<sub>2</sub>]. Похожая ситуация наблюдается и для [Zn((Ph)<sub>4</sub>-N-dpm)<sub>2</sub>] комплексов: 587 нм – S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub>-переход и 650 нм - S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-переход. Таких особенностей не наблюдается для [Zn((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-dpm)<sub>2</sub>] и тетрафенилзамещенных BODIPY. Эта особенность может быть объяснена неплоскостностью тетрафенильных цинковых комплексов и дополнительным взаимодействием по π-системам параллельных фенильных циклов одного лиганда с ближайшим фенильным циклом другого лиганда: π-стэкинг, дающий S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub>-переход. Эта точка зрения подтверждается отсутствием такой особенности (наличия интенсивного S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub>-перехода) для тетрафенил-BODIPY и [Zn((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-dpm)<sub>2</sub>], где невозможен π-стэкинг из-за отсутствия взаимодействующих фенильных циклов во втором лиганде в результате его отсутствия (таблица 1, рисунки 2, 3).

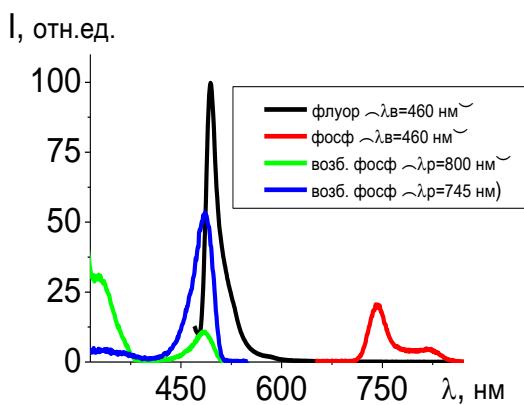


Рисунок 2 – Спектры флуоресценции и фосфоресценции [Zn((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-dpm)<sub>2</sub>] в замороженном этаноле ( $\lambda_{\text{возб}} = 460$  нм). Спектр возбуждения фосфоресценции [Zn((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>dpm]<sub>2</sub> (77 К) при регистрации на 800 нм и 745 нм

Изменение природы растворителя мало влияет на спектроскопические, но существенно изменяет фотофизические характеристики исследуемых соединений: переход от неполярного циклогексана к протонодонорному этанолу увеличивает долю безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения за счет "перестроек" внутри ближней специфической сольватной оболочки комплексов в этаноле, которые тормозятся при замораживании растворов, увеличивая интенсивность долгоживущей люминесценции. Все изученные комплексные соединения, кроме [Zn((Ph)<sub>4</sub>-N-dpm)<sub>2</sub>], флуоресцируют, но имеют довольно низкие квантовые выходы флуоресценции: 0.4 в циклогексане и на 1-2 порядка меньше в этаноле (таблица 1).

### **Подраздел 3.2 Исследование долгоживущего излучения цинковых комплексов дипииррометенов**

В замороженных этанольных растворах интенсивность в максимуме флуоресценции комплекса [Zn((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-dpm)<sub>2</sub>] увеличивается в 3-10 раз по сравнению с возбуждением тех же самых растворов при комнатной температуре, что объясняется уменьшением

безызлучательных процессов в замороженных полярных растворах. Это связано с уменьшением вероятности перестройки в сольватной оболочке возбужденных молекул, что характерно также для биядерных геликатов цинка(II)  $[Zn_2L_2]$  и бора(III)  $[(BF_2)_2L_2]$  с 3,3'-бис(дипиррометенами).

Измерение характеристик долгоживущего излучения  $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$  показало, что оно сложное: при возбуждении в области  $S_0-S_1$ -перехода (460 нм) и  $S_0-S_2$  (360 нм) возникает излучение с максимумами на 740 и 820 нм (рисунок 2). Такие фотофизические свойства и малый выход флуоресценции могут быть обусловлены существованием различных структурных конформаций комплекса  $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$  при возбуждении: например, более и менее «плоской» с разными диэдральными углами между плоскостями лигандов.

Введение фенилов в пиррольные циклы и азота в *мезо*-положение меняет характер спектра долгоживущего излучения, при этом спектр сдвигается в длинноволновую область. Данное смещение является типичным для фенил- и фенил-аза-содержащих комплексов. Видно, что при возбуждении в УФ- (310 нм) и длинноволновых полосах (510 и 570 нм) такое излучение наблюдается в области 830 нм ( $\tau = 17.7$  мс,monoэкспоненциальное затухание).

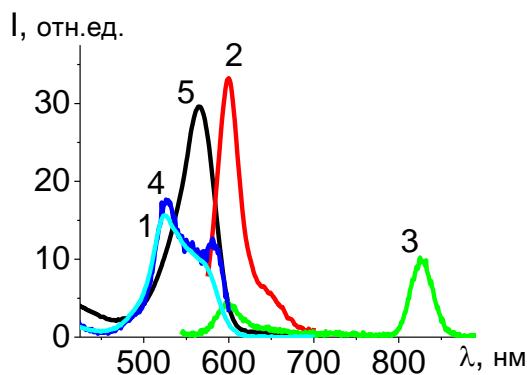


Рисунок 3 – Спектры поглощения ( $\times 100$ ) (1),  
флуоресценции ( $\lambda_{возб} = 510$  нм, 295 К) (2),  
долгоживущего излучения ( $\lambda_{возб} = 510$  нм, 77 К) (3)  
и возбуждения фосфоресценции ( $\lambda_{пер} = 820$  нм,  
77 К) (4)  $[Zn((Ph)_4dpm)_2]$  в этаноле. Спектр  
поглощения Ph<sub>4</sub>BODIPY в этаноле ( $\times 1000$ ) (5)

В отличие от комплексов  $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$ , в  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$  присутствует только одна фосфоресцирующая конформация (830 нм), что объясняется стабилизирующим действием фенильных заместителей дипиррометеновых лигандов.

Введение тяжелых атомов брома приводит также к смещению максимумов в спектре фосфоресценции и к увеличению интенсивности. В спектрах фосфоресценции наблюдаются высокоинтенсивные максимумы у комплексов  $[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$  и  $[Zn(Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2-dpm)_2]$  в районе 740-745 нм при возбуждении на 350 и 475 нм.

**В подразделе 3.3** представлены результаты исследования сенсорных свойств для цинковых комплексов дипиррометенов. Дипиррометены с высоким выходом интеркомбинационной конверсии (выходом триплетов), могут взаимодействовать с

молекулярным кислородом, находящимся в сольватной оболочке возбужденного комплекса. Поскольку основное состояние молекулярного кислорода триплетное, такое взаимодействие происходит по механизму разрешенного Т–Т-переноса энергии от люминофора к кислороду, что приводит к тушению фосфоресценции сенсора и укорачиванию времени жизни фосфоресценции в присутствии кислорода. Для того, чтобы уменьшить число безызлучательных процессов при комнатной температуре были использованы твердые полимерные матрицы из метилцеллюлозы, которые были пропитаны растворами изучаемых комплексов. Для данных твердотельных образцов зафиксировано изменение интенсивности люминесценции комплексов цинка в различных условиях, т.е. тушение долгоживущего излучения (фосфоресценции) в атмосфере кислорода (нижние интенсивности) и ее увеличение в атмосфере аргона (верхние интенсивности: рисунок 4).

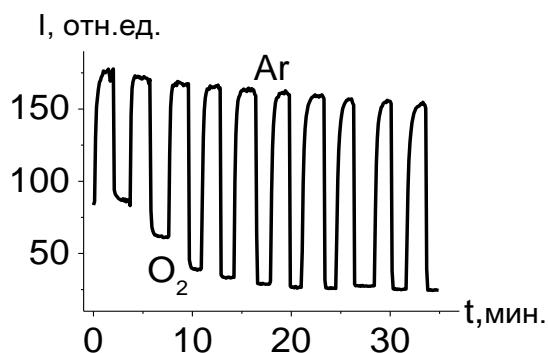


Рисунок 4 – Изменение интенсивности фосфоресценции  $[Zn(Br_2(CH_3)_4\text{-dpm})_2]$  в матрице метилцеллюлозы при переключении от 100 % Ar к различным концентрациям  $O_2$  (5, 10, 20, 50 %)

Образцы из метилцеллюлозы, пропитанные раствором  $[Zn(Br_2(CH_3)_4\text{-dpm})_2]$ , в атмосфере аргона демонстрируют фосфоресценцию, практически исчезающую при введении кислорода в газовую кювету.

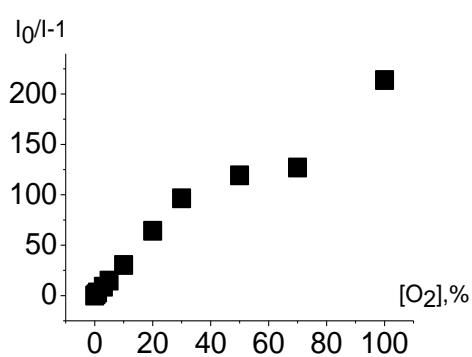


Рисунок 5 – Зависимость Штерна-Фольмера для  $[Zn(Br_2(CH_3)_4\text{-dpm})_2]$

$$I_0/I-1 = K_{\text{тущ}}[O_2]$$

Типичные изменения интенсивности фосфоресценции  $[Zn(Br_2(CH_3)_4\text{-dpm})_2]$  при переключении газовой смеси от чистого аргона до смеси: аргон+чистый кислород с увеличением его концентрации: 5 %, 10 %, 20 %, 50 %. приведены на рисунке 4. Построенная по этим результатам кривая Штерна-Фольмера (рисунок 5) указывает на нарушение линейности в этой зависимости, что связано с неоднородным проникновением газовой смеси в метилцеллюлозу. Эти результаты показывают, что в данном случае неизвестную концентрацию

$O_2$  в газовой смеси можно определить в пределах линейного участка, т.е. до 50 %  $O_2$ . Существуют образцы, в которых линейный участок наблюдается до 100 %, к этому следует стремиться при создании твердотельных образцов, окрашенных дипиррометенатами цинка.

#### Подраздел 3.4 Устойчивость цинковых комплексов дипиррометенов в протонодонорных средах

При подкислении растворов комплексы вступают в необратимые обменные реакции с соляной кислотой, и в результате изменяются электронные спектры поглощения и флуоресценции (рисунок 6). При увеличении концентрации соляной кислоты в электронных спектрах поглощения этанольных растворов  $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$  и  $[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$  интенсивная полоса комплекса преобразуется в полосу протонированного лиганда в составе соли с минеральной кислотой  $Hdpm \cdot HCl$  с существенным коротковолновым сдвигом максимума и одним семейством изобестических точек, что подтверждает существование в растворе только двух устойчивых форм хромофоров (рисунок 6). Образование протонированной формы лиганда в качестве конечного продукта протолитического распада наблюдалось ранее и в реакциях алкил-BODIPY с кислотами.

Отнесение поглощения в подкисленном растворе к поглощению протонированного по пиррольному азоту лиганда подтверждается совпадением спектров подкисленных растворов дипиррометенатов цинка и  $BF_2$  в соответствующих комплексах с одинаковыми по структуре лигандами:  $\lambda_{max} = 465\text{-}467$  нм для Zn-тетраметил- и тетраметил-BODIPY-лиганда и 485-489 нм для  $[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$ -лиганда без комплексообразователей (таблица 2). В то же время спектры поглощения соответствующих нейтральных дипиррометенатов различаются существенно (на 20 нм).

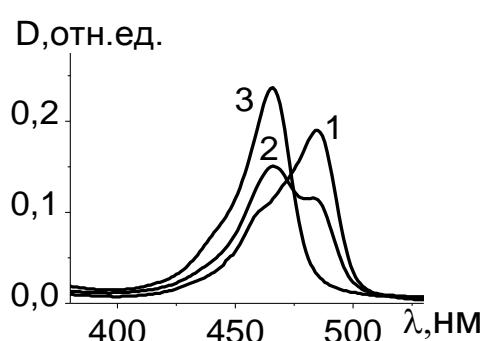


Рисунок 6 – Изменение спектров поглощения  $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$  в этаноле,  $10^{-5}$  М при добавлении раствора (10.8 М)  $HCl$ : 1 – нейтральный этанольный раствор, 2 – 0,0001% раствор (10.8 М)  $HCl$  в воде, 3 – 10% раствор (10.8 М)  $HCl$  в воде

При этом, введение атомов брома в  $\alpha$ -положения пиррольных ядер повышает стабильность комплекса сильнее, чем для замещенных по  $\beta$ -позициям аналогов (таблица 2). Вследствие высокой электроотрицательности атомов брома наблюдается понижение электронной плотности на пиррольных атомах азота и, соответственно, их основности, что затрудняет атаку координированных атомов азота протоном в начальной лимитирующей процесс протолитической диссоциации хелатов (рисунок 7). В результате описанный эффект

доминирует над противоположным по знаку эффектом ослабления координационных связей Zn–N, вызванным тем же структурным фактором, т.е. оттоком электронной плотности на атомы брома.

Таблица 2 – Спектрально-люминесцентные свойства и характеристики устойчивости комплексов  $[Zn(dpm)_2]$  в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях

Соединение, $10^5 \text{ M}$	$\lambda_{\text{нейтр}}$ , нм	$\lambda_{\text{прот}}$ , нм	$-\lg[HCl]_{50}$ $S_0$	$-\lg[HCl]_{50}$ $S_1^{\Phi-\text{К}}$	$-\lg[HCl]_{50}$ $S_1^{\Phi\text{л}}$
$[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$	485	465	5.0	4.7	7.0
$[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$	525+570	550	2.8 (фенильный цикл) 2.25 (пиррольный азот)	0.97	4.95
$[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$	587+650	630	4.2 (мезо-азот) 3 (фенильный цикл) 1.5 (пиррольный азот)	0.5	
$[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$	504	489	4.4	3.1	4.4
$[Zn(Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2-dpm)_2]$	512	463	3.2	2.1	5.0

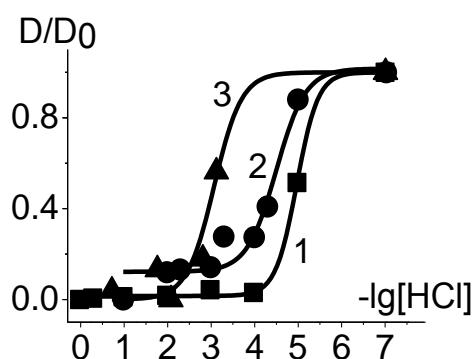


Рисунок 7 – Экспериментальные кривые титрования для  $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$  (1),  $[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$  (2),  $[Zn(Br_2(C_5H_{11})_2(CH_3)_2-dpm)_2]$  (3), построенные по падению интенсивности поглощения в максимуме нейтральных комплексов

Стабильность  $[Zn(dpm)_2]$  комплексов продолжает увеличиваться при замене тетраметильных заместителей на более электроотрицательные тетрафенильные, что должно

Полученные результаты свидетельствуют, что комплексы с цинком в протонодонорных средах менее стабильны (распадаются при меньшей концентрации кислоты), как в основном, так и в возбужденных  $S_1^{\Phi-\text{К}}$ -состояниях по сравнению с BODIPY для аналогичных лигандов. Увеличение стабильности комплексов во Франк-Кондоновских состояниях, полученное в результате коротковолнового сдвига поглощения протонированного лиганда относительно поглощения нейтрального комплекса (таблица 2), также связано с переносом электронной плотности от пиррольных азотов к электроотрицательным атомам брома при возбуждении.

понижать электронную населенность связи Zn-N<sub>пирр</sub> в сравнении с алкилзамещенными лигандами и повышать стабильность комплексов (к отрыву комплексообразователя) в протонодонорных растворителях.

### **Раздел 3.5 Фотостабильность комплексов под действием лазерного излучения**

Отдельный практический интерес для химии дипиррометеновых комплексов представляют экспериментальные данные по фотостабильности. Наряду с устойчивостью в протонодонорных средах, была изучена фотостабильность комплексов под действием лазерного облучения для успешного практического применения изученных комплексов в различных оптических устройствах. Фотостабильность очень важна, потому что именно фотопревращения ответственны за ресурсные характеристики этих соединений в оптических устройствах.

Результаты показали, что самым фотостабильным из цинковых комплексов при возбуждении в длинноволновой полосе (532 нм) является  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$  (таблица 3), что согласуется с наиболее высокой устойчивостью аналогичных тетрафенилзамещенных BODIPY комплексов и обеспечивается структурой лиганда. Фотораспад в этом случае связан, по-видимому, не с отрывом комплексообразователя, а с менее вероятным образованием триплетно-возбужденных состояний дипиррометената цинка и менее эффективной генерацией  $^1O_2$ , с которым цинковые комплексы могут далее реагировать.

При замене заместителей с фенильных на метильные устойчивость комплексов и их фотостабильность падает (таблица 3), так как, в данном случае, возбуждение осуществляется в УФ-область (355нм), поскольку линейное поглощение на 532 отсутствует, при этом будет возрастать интеркомбинационная конверсия. Дибромзамещенные тетраметил- и диметил-дипентил-цинковые комплексы при УФ-возбуждении (355 нм) демонстрируют еще более низкую фотостабильность (квантовый выход фотопревращений выше на два порядка, таблица 3). Это еще раз подтверждает, что механизм фотопревращений дипиррометенатов сложный, обусловленный как устойчивостью в протонодонорных средах, так и более эффективным образованием  $^1O_2$  галогенированными комплексами за счет увеличения выхода Т-состояний и последующего взаимодействия с ними исходных  $[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$  и  $[Zn(Br_2(C_5H_{11})_2(CH_3)_2-dpm)_2]$  комплексов.

Самым фотостабильным из изученных в настоящей работе является  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ -комплекс, а не наиболее устойчивый в  $S_1^{\Phi-K}$  состоянии в протонодонорных средах  $[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$ -комплекс. Это означает, что фотопревращения комплексов  $[Zn-(dpm)_2]$  осуществляются при суммарном участии специфической сольватной оболочки в возбужденном состоянии и эффективности образования в таких комплексах Т-состояний с последующей генерацией  $^1O_2$ , для которой  $[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$ -комплекс наиболее

предпочтителен. Для успешного практического использования  $[Zn(dpm)_2]$  необходимо найти способы повышения фотостабильности. Возможным путем является добавление в раствор дипиррометенатов диазабициклооктана (DABCO), известного тушителя триплетов и синглетного кислорода, кроме того, это соединение обладает щелочной реакцией, что предотвращает атаку протона.

Таблица 3 – Фотохимические свойства комплексов  $[Zn(dpm)_2]$

Соединение, этанол	$\Phi\phi \times 10^5, (\lambda_{возб}, \text{ нм})$
$[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$	7.5 (355)
$[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$	1.1 (532)
$[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$	5 (532)
$[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$	640 (355)
$[Zn(Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2-dpm)_2]$	275 (355)

## ВЫВОДЫ

1. На основе данных электронной спектроскопии установлено влияние структуры лиганда дипиррометеновых комплексов цинка на их физико-химические свойства (спектрально-люминесцентные, сенсорные, устойчивость в протонодонорных средах и фотостабильность) под действием лазерного излучения с различной энергией и интенсивностью в условиях изменения температуры и состава окружающей газовой среды.

2. Показано, что фотофизические и фотохимические характеристики поглощения и излучения определяются не только структурой лигандов и комплексообразователем, но и природой растворителя, в том числе устойчивостью дипиррометенатов в разных электронных состояниях.

3. Замена комплексообразователя – бора(III) на цинк(II) – влечет за собой не только двухкратное увеличение числа координируемых хромофорных лигандов и увеличение экстинкции, но и повышение неплоскости комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению флуоресценции и появлению фосфоресценции даже без галогензамещения лигандов.

4. Замещение в лиганде дипиррометената с цинком метиленового *мезо*-спейсера на атом азота не только смешает максимумы поглощения и флуоресценции в длинноволновую область, но и уменьшает выход флуоресценции и приводит к появлению фосфоресценции дипиррометенатов в том числе для аза-BODIPY. Этот эффект связан с ростом интеркомбинационной конверсии в результате появления в видимой и ближней УФ-области

энергетических состояний  $\pi\pi^*$ -,  $\pi\sigma^*$ - и  $\sigma\pi^*$ -типа разной мультиплетности, сформированных с участием орбиталей, в которых участвует *мезо*-азот.

5. Изменение растворителя мало влияет на характеристики спектров поглощения и флуоресценции, но существенно изменяет фотофизику и фотохимию дипиррометенатов. Переход от неполярного циклогексана к специальному этанолу, способному к дополнительным взаимодействиям с комплексообразователями и гетероатомами, увеличивает долю безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения за счет «перестроек» внутри ближней сольватной сферы, которые тормозятся в замороженном состоянии, увеличивая выход не только флуоресценции, но и фосфоресценции в результате конкуренции фотопроцессов.

6. Анализ результатов по исследованию устойчивости в протонодонорных средах показал, что устойчивость  $[Zn(dpm)_2]$  в целом ниже, чем соответствующих BODIPY с аналогичным лигандом. Совпадение спектров протонированных лигандов тетраметилдипиррометенатов бора и цинка при одинаковых лигандах подтверждает предложенный механизм распада, связанный с протонированием пиррольного азота и последующим необратимым выходом комплексообразователя. Введение электроотрицательных заместителей увеличивает устойчивость комплексов.

7. Изучение фотостабильности и устойчивости дипиррометенатов в возбужденном  $S_1^{\Phi-K}$ -состоянии показало, что самым фотостабильным при возбуждении на 532 нм является  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ , что согласуется с аналогичной зависимостью для BODIPY, т.е. обеспечивается лигандом. Минимальный выход фотопревращений обеспечивается максимальной устойчивостью в  $S_1^{\Phi-K}$ -состоянии и минимальным выходом  ${}^1O_2$ . Совокупность полученных результатов показала, что механизм фотопревращений дипиррометенатов сложный, осуществляется при суммарном участии специфической сольватной оболочки и эффективности образования Т-состояний при возбуждении. Полученные результаты показывают, что данная фотостабильность достаточна для создания сенсорных сред.

8. Установлено, что твердотельные образцы из метилцеллюлозы, окрашенные комплексами  $[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$  и  $[Zn(Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2-dpm)_2]$  хорошо фосфоресцируют ( $\lambda_{\text{макс}} = 744-745$  нм) и изменяют интенсивность фосфоресценции в зависимости от состава газовой смеси ( $Ar+O_2$ ): тушат фосфоресценцию в атмосфере кислорода и увеличивают ее интенсивность в атмосфере аргона. Показано, что зависимость Штерна-Фольмера ( $I/I_0 = 1 + K_{\text{тущ}} \times [O_2]$ ) имеет прямолинейный участок, что указывает на перспективность данной темы в области создания сенсорных сред для оптического определения концентрации кислорода в газовой смеси.

**По теме диссертации опубликованы следующие работы:**

*Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:*

1. Кузнецова Р. Т. Фотоника метил- и фенилзамещенных дипирринатов и аза-дипирринатов цинка(II) и бора(III) / Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова, Д. Е. Башкирцев, **А. А. Прокопенко**, Е. Н. Тельминов, Г. В. Майер, Н. А. Дудина, Е. В. Антина, А. Ю. Никонова, М. Б. Березин, А. С. Семейкин // Химия высоких энергий. – 2015. – Т. 49, № 1. – С. 18–25. – 0.5 / 0.1 а.л. DOI: 10.7868/S002311971501007X.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

Kuznetsova R. T. Photonics of zinc(II) and boron(III) chelates with methyl- and phenyl-substituted dipyrromethenes and azadipyrromethenes / R. T. Kuznetsova, Yu. V. Aksanova, D. E. Bashkirtsev, **A. A. Prokopenko**, E. N. Tel'minov, G. V. Mayer, N. A. Dudina, E. V. Antina, A. Yu. Nikonova, M. B. Berezin, A. S. Semeikin // High Energy Chemistry. – 2015. – Vol. 49, is. 1. – P. 16–23. – DOI: 10.1134/S0018143915010075.

2. Кузнецова Р. Т. Спектрально-люминесцентные, фотохимические и генерационные характеристики ряда дифтордипиррометенбора(III) в жидких и твердых средах / Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова, **А. А. Прокопенко**, Д. Е. Башкирцев, Е. Н. Тельминов, Г. В. Майер, С. М. Арабей, Т. А. Павич, К. Н. Соловьева, Е. В. Антина // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59, № 4. – С. 93–101. – 0.56 / 0.1 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

Kuznetsova R. T. Spectral-luminescent, photochemical, and lasing characteristics of boron dipyrromethenedifluoro(III) derivatives in liquid and solid-state media / R. T. Kuznetsova, Yu. V. Aksanova, **A. A. Prokopenko**, D. E. Bashkirtsev, E. N. Tel'minov, S. M. Arabeい, T. A. Pavich, K. N. Solovyov, E. V. Antina // Russian Physics Journal. – 2016. – Vol. 59, is. 4. – P. 568–576. – DOI: 10.1007/s11182-016-0807-7.

3. **Прокопенко А. А.** Спектрально-люминесцентные свойства и устойчивость дипиррометенатов цинка(II) различной структуры в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях / А. А. Прокопенко, Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова, Е. Н. Тельминов, М. Б. Березин, Е. В. Антина // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 2. – С. 258–265. – 0.5 / 0.1 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

**Prokopenko A. A.** Spectral luminescence properties and stability of zinc(II) dipyrromethenates with different structures in proton-donor media in the ground and excited electronic states / A. A. Prokopenko, R. T. Kuznetsova, Iu. V. Aksanova, E. N. Telminov, M. B. Berezin, E. V. Antina // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 93, is. 2. – P. 301–307. – DOI: 10.1134/S0036024419010229.

*Публикации в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в базу Web of Science и / или Scopus:*

4. **Prokopenko A.** Experimental and theoretical research of photonics of zinc dipyrromethene complexes / A. Prokopenko, R. Kuznetsova, V. Pomogaev // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1145: 15<sup>th</sup> International Conference of Students and Young Scientists on Prospects of Fundamental Sciences Development, (PFSD 2018), Tomsk; Russian Federation, April 24–27, 2018. – Article number 012045. – 6 p. – DOI: 10.1088/1742-6596/1145/1/012045. – 0.38 / 0.13 а.л. (*Scopus*).

5. Aksanova Iu. Photonics and application of dipyrinates in the optical devices / Iu. Aksanova, D. Bashkirtsev, **A. Prokopenko**, R. Kuznetsova, N. Dudina, M. Berezin // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 741 : 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Saint Petersburg OPEN). St Petersburg, Russia, March 28–30, 2016. – Article number 012127. – 5 p. – DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/012127. – 0.31 / 0.1 а.л. (*Web of Science*).

6. Kuznetsova R. T. Photonics of coordination complexes of dipyrins with p- and d-block elements for application in optical devices / R. T. Kuznetsova, Iu. V. Aksanova, D. E. Bashkirtsev, **A. A. Prokopenko**, V. A. Pomogaev, E. V. Antina, M. B. Berezin, N. A. Bumagina // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2018. – Vol. 354 : 4<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Photonics dedicated to Academician A. N. Terenin (1896–1967). St Petersburg, Russia, July 21–24, 2016. – P. 147–154. – DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.08.068. – 0.5 / 0.1 а.л. (*Web of Science*).

7. Aksanova Iu. V. Photonics of Boron Fluoride and Zinc Dipyrromethene Complexes / Iu. V. Aksanova, **A. A. Prokopenko**, R. T. Kuznetsova, G. V. Mayer, N. A. Bumagina, M. B. Berezin // Proceedings of SPIE. – 2018. – Vol. 10614 : XIII International conference on atomic and molecular pulsed lasers. Tomsk, Russia, September 10–15, 2017. – P. 106142A-1–106142A-7. – URL: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000628735>. – (access date : 11.11.2019). – DOI: 10.1117/12.2305471. – 0.44 / 0.1 а.л. (*Web of Science*).

8. Kuznetsova R. T. Photonics of boron(III) and zinc(II) dipyrromethenates as active media for modern optical devices / R. T. Kuznetsova, Iu. V. Aksanova, **A. A. Prokopenko**, V. A. Pomogaev, E. V. Antina, M. B. Berezin, L. A. Antina, N. A. Bumagina // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 278 : Conference cluster 2018: International symposium «Smart materials». Suzdal, Russia, July 01–06, 2018. – P. 5–11. – DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.049. – 0.44 / 0.1 а.л. (*Web of Science*).

*Публикации в других научных изданиях:*

9. Аксенова Ю. В. Фотофизические и фотохимические свойства дипиррометенатов бора и цинка, перспективных для создания современных оптических устройств /

Ю. В. Аксенова, **А. А. Прокопенко**, Р. Т. Кузнецова, М. Б. Березин // Спектроскопия координационных соединений : сборник тезисов 15 Международной конференции. Туапсе, 30 сентября – 06 октября 2018 года. – Туапсе, 2018. – С. 434–435. – 0.13 / 0.07 а.л.

10. **Prokopenko A. A.** Photonics and application of dipyrromethene complexes with zinc / A. A. Prokopenko, R. T. Kuznetsova, N. A. Bumagina // Pulsed lasers and laser applications (AMPL–2017) : abstracts of 13<sup>th</sup> International conference. Tomsk, September 10–15, 2017. – Tomsk, 2017. – P. 13. – 0.06 / 0.03 а.л.

11. **Prokopenko A. A.** Photonics of novel zinc and boron dipyrromethene complexes / A. A. Prokopenko, Yu. V. Aksanova, D. E. Bashkirtsev, R. T. Kuznetsova, M. B. Berezin // 1<sup>st</sup> International conference on advances in functional materials (AFM 2016) : book of abstracts. Jeju, South Korea, August 08–11, 2016. – Jeju, 2016. – P. 106–107. – 0.13 / 0.07 а.л.

12. Aksanova Iu. Photonics and application of dipyrromethene complexes in the optical devices / Iu. Aksanova, D. Bashkirtsev, **A. Prokopenko**, R. Kuznetsova, N. Dudina, M. Berezin // 3 International school and conference on optoelectronics, photonics, engineering and nanostructures (Saint Petersburg OPEN 2016) : book of abstracts. Saint Petersburg, March 28–30, 2016. – Saint Petersburg, 2016. – P. 321–322. – 0.13 / 0.07 а.л.

13. **Prokopenko A. A.** Optical materials based on zinc coordination dipyrromethene complexes / A. A. Prokopenko, Yu. V. Aksanova, R. T. Kuznetsova, N. A. Dudina // Design and Synthesis of Supramolecular Architectures : abstracts of 8<sup>th</sup> International symposium. Kazan, April 25–29, 2016. – Kazan, 2016. – P. 75. – 0.06 / 0.03 а.л.

14. **Прокопенко А. А.** Фотоника дипиррометеновых комплексов цинка(II) и бора(III) / А. А. Прокопенко, Ю. В. Аксенова, Р. Т. Кузнецова, Д. Е. Башкирцев, Н. А. Дудина // Биомедицина, материалы и технологии 21 века : сборник тезисов I Международной школы-конференции. Казань, 25–28 ноября 2015 года. – Казань, 2015. – С. 524. – 0.06 / 0.03 а.л.

15. **Прокопенко А. А.** Спектрально-люминесцентные свойства цинковых комплексов дипиррометенов в жидких и замороженных растворах / А. А. Прокопенко, Р. Т. Кузнецова // Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы международной научной конференции. Томск, 21–22 мая 2015 года. – Томск, 2015. – С. 194–196. – 0.13 / 0.07 а.л.

Формат А5, бумага офсетная,  
Тираж 100 экз., Заказ № 105, 2020 г.  
Отпечатано в типографии ООО «Копи-М»  
634045, г. Томск, ул. Мокрушина, 1а