

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНОВ

Ю.В. Аксенова¹, Р.Т. Кузнецова¹, М.Б. Березин², Т.А. Павич³, С.М. Арабей³

¹ *Томский государственный университет,
634050, Томск, пр. Ленина, д. 36*

² *Институт химии растворов РАН,
153045, Иваново, пр. Академический, д. 1*

³ *Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072, Минск, пр. Независимости, д. 68
e-mail: juliya1711@rambler.ru*

Изучены спектроскопические свойства ряда производных дипиририновых комплексов в зависимости от структуры лиганда и среды, в которую они внедрены, времени и длины волны облучения. Показана перспективность создания жидкостных и твердотельных сред на основе данных соединений для использования в качестве активных лазерных сред. Представлены результаты изучения сенсорных свойств для галогензамещенных комплексов дипириринов, что указывает на перспективность создания различных оптических устройств на их основе для промышленности и медицины.

Ключевые слова: дипиририны, BODIPY, фотоника, лазерные среды, сенсорные материалы.

Растущая потребность использования различных оптических устройств в современных технологиях приводит к необходимости создания новых органических люминофоров, которые должны обладать свойствами и отвечать требованиям, необходимыми для целенаправленного решения конкретной практической задачи. Одними из наиболее перспективных соединений для этого являются координационные комплексы В(III) с дипиририновыми лигандами (BODIPY). Повышенный интерес к данному классу соединений связан с возможностью практического использования данных соединений в качестве активных лазерных сред, флуоресцентных зондов и маркеров, оптических сенсоров на кислород [1]. Для успешного практического применения дипирирометеновых комплексов необходимо систематическое исследование фотохимических и фотофизических свойств и установление их взаимосвязи со структурами комплексов. В связи с этим цель работы заключается в изучении спектрально-люминесцентных, генерационных, сенсорных свойств координационных соединений ряда производных BODIPY (Рис. 1).

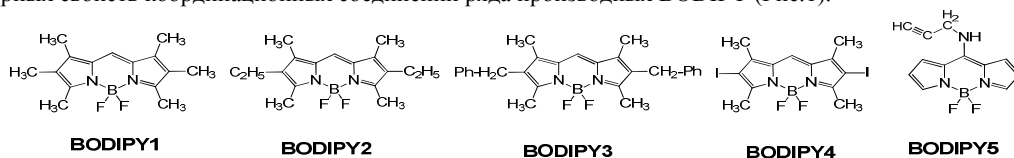


Рис. 1. Структурные формулы изученных комплексов

Данные комплексы синтезированы в ИХР РАН по методикам, подробно описанным в [2] с соблюдением контроля чистоты соединений методами масс-спектрометрии, тонкослойной хроматографии и ИК спектроскопии. В качестве растворителей использованы этанол, циклогексан и этилацетат (марки х.ч.). Для синтеза твердотельных матриц выбраны полимеры поливинилбутираль (ПВБ) и полиметилметакрилат (ПММА). Кроме этого, были приготовлены полимерные пленки толщиной несколько микрон на основе полипропилметакрилат-гептаизобутил-полиэдрального силесквioxан-стирола] – (POSS-полимера, «Sigma-Aldrich») с внедренными в них BODIPY.

Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики изученных растворов BF₂-дипириринов, а также твердотельных образцов на их основе приведены в таблице 1. Эти данные показывают, что значительное влияние на проявляемые фотохимические и фотофизические свойства комплексов оказывает природа и количество заместителей в пиррольных кольцах и мезо-положении.

Алкил и бензилзамещенные BODIPY при возбуждении в длинноволновую область спектра демонстрируют хорошие излучательные способности, что указывает на низкую вероятность безызлучательных процессов и фотохимических превращений при таком возбуждении. При внедрении красителей в твердотельные полимерные матрицы и пленки выявлена общая закономерность смещения максимумов по-

глощения и излучения в длинноволновую область относительно растворов. Полученные высокие значения КПД генерации вынужденного излучения в растворах и твердотельных матрицах указывают на перспективность использования дипиририновых комплексов в качестве основы для создания лазерно-активных сред.

Таблица 1. Спектральные, генерационные и фотохимические свойства BODIPY

Соединение, среда	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)	$\lambda_{\text{ген}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)	КПД ₀ , % ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)	$\Phi_{\text{фот}} \times 10^5$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)
BODIPY1, этанол	527	538 (480)	0.9 (490)	556 (532)	70 (532)	13 (532)
BODIPY1, ПВБ	531	547 (500)		559 (532)	13 (532)	
BODIPY2, этанол	528	545 (475)	0.8 (475)	560 (532)	74 (532)	7 (532)
BODIPY2, ПММА	528	555 (450)		558 (532)	70 (532)	
BODIPY2, POSS	535	545 (470)		562 (532)		
BODIPY3, ц/г	531	539 (500)	0.9 (500)	557 (532)	76 (532)	4 (532)
BODIPY3, POSS	534	556 (500)		569 (532)	20 (532)	
BODIPY4, этанол	535	550 (500)	0.04 (500)	Фосф. (77К): $\lambda_{\text{фосф}}=792$ нм, $\gamma_{\text{фосф}}=0.6$		
BODIPY4, ПВБ	540	557 (535)		Фосф. (298К): $\lambda_{\text{фосф}}=805$ нм		
BODIPY5, эт/ацетат	409	470 (370)	0.9 (370)	475 (355)	38 (355)	400 (355)
BODIPY5, POSS	416	490 (370)		493 (355)		

При наличии в структуре BODIPY атомов галогена квантовый выход флуоресценции значительно снижается в результате увеличения интеркомбинационной конверсии в соответствии с эффектом «тяжелого» атома, что подтверждается наличием фосфоресценции в замороженных растворах. Для уменьшения безызлучательных процессов при комнатной температуре были использованы твердотельные матрицы, для которых обнаружена зависимость интенсивности фосфоресценции от состава газовой смеси (тушение в атмосфере кислорода, разгорание в атмосфере аргона), что указывает на возможность применения галогензамещенных комплексов BODIPY в качестве сенсоров кислорода.

Введение в мезо-положение пропаргиламиногруппы приводит к коротковолновому смещению, при этом соединение проявляет отличные излучательные свойства, что делает его уникальным в анализируемом ряду. Фотостабильность BODIPY5 при возбуждении на 355 нм существенно ниже, чем для алкилпроизводных дипириринов. Предложены методы повышения фотостабильности путем добавления в раствор диазобизциклооктана (DABCO) - тушителя триплетов и синглетного кислорода.

Таким образом, в работе отмечены особенности фотоники BF₂-дипириринов, связанные с их структурой и окружающей средой. Обсуждаются возможности их практического применения.

Литература

- Burges K., Loudet A. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4891-4932.
- Berezin M.B., Antina E.V., Guseva G.B. et al. // Rus. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. P. 1287-1292.

PECTROSCOPIC STUDY OF THE PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF DIPYRRINS COORDINATION COMPLEXES

Iu.V. Aksenova¹, R.T. Kuznetsova¹, M.B. Berezin², T.A. Pavich³, S.M. Arabei³

¹ Tomsk State University,
634050, Tomsk, Lenin Ave., 36

² Institute of Solution Chemistry of the RAS,
153045, Ivanovo, Akademicheskaya, 1

³ Institute of Physics NAS of Belarus,
220072, Minsk, Nezavisimosti Ave., 68
e-mail: juliya1711@rambler.ru

Spectroscopic properties of some derivatives of dipyrriins complexes depending on the ligand structure and the medium in which they are embedded, time and wavelength of irradiation were studied. The prospect of creation liquid and solid media based on these compounds for use as laser active media are shown. The results of studying the sensory properties of the halogenated complexes dipyrriins are presented. They point to the possibility of creating a variety of optical devices based on them to be used in industry and medicine.

Key words: dipyrriins, BODIPY, photonics, laser media, sensor materials.