ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 9/3 ФИЗИКА 2010

УДК 535.37; 539.19

Р.Т. КУЗНЕЦОВА, Т.Н. КОПЫЛОВА*, Г.В. МАЙЕР*, А.И. ВЬЮГИН******, О.О. СИКОРСКАЯ*, Е.Г. ЕРМОЛИНА*, Л.А. АНТИНА**, Т.А. ПАВИЧ***, С.М. АРАБЕЙ****, К.Н. СОЛОВЬЕВ******

ФОТОНИКА ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ *бис*-(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ)[1]

Измерены спектрально-люминесцентные характеристики (спектры поглощения, флуоресценции, генерации, фосфоресценции, возбуждения люминесценции, квантовые выходы флуоресценции и фотопревращений, времена жизни долгоживущего излучения), оценены радиационные константы и времена жизни флуоресценции для новых синтезированных комплексов цинка с двухспиральными *бис*-(дипирролилметенами) разной структуры в растворах и твердых матрицах. Обсуждаются возможные применения этих соединений.

Ключевые слова: *фотоника, спектрально-люминесцентные характеристики, комплексы цинка.*

Для целенаправленного создания определенных структур под конкретную задачу необходимо изучение взаимосвязи структуры со свойствами соединений этого класса, а также влияния на эту связь среды, в которую помещается выбранное соединение: растворителя либо твердых матриц, применение которых позволяет существенно улучшить технологии приготовления и использования устройств на их основе. В связи с этим в данной работе изучены фотофизические и фотохимические характеристики нового ряда синтезированных комплексов 3,3′-*бис*(дипирролилметена) с цинком в жидких и замороженных растворах и твердотельных матрицах.

Объекты и методы исследования

Структура цинковых комплексов 3,3′-*бис*(дипирролилметена): ($[Zn_2L_2]$I-VII), отличающихся заместителями в лигандах, приведена на рис. 1. Соединения синтезированы по методике, описанной в [1], состав и неплоская структура соединений подтверждены данными ^{1}H ЯМР, ИК-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа. В качестве растворителей использовались этанол и циклогексан (ХЧ). Твердотельные силикатные матрицы, окрашенные комплексом $[Zn_2L_2]$I синтезированы золь-гель-методом на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), краситель вводился из этанольных растворов на стадии поликонденсации.

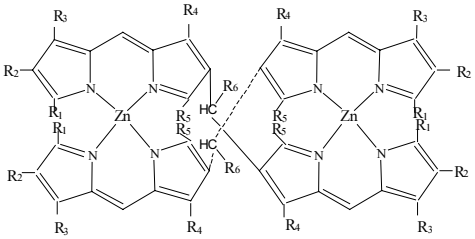

Рис. 1. Структура биядерных комплексов $[Zn_2L_2]$: **I** – L: R_1=R_2= R_3=R_4= =R_5=Me, R_6=H; **II** – L: R_1= R_3=R_4= =R_5=Me, R_2=Et, R_6=H; **III** – L : R_1= =R_3=R_4= R_5=Me, R_2=Et, R_6=Ph; **IV** – L : R_1= R_2=R_3= R_5=Me, R_4=Et, R_6=H; **V** – L: R_1= R_3=R_4= R_5=Me, R_2=R_6=H; **VI** – L: R_2= R_3=R_4= R_5=Me, R_1=R_6=H; **VII** – L: R_4= R_5=Me, R_1=R_2= R_3=R_6=H

Спектрально-люминесцентные характеристики и квантовые выходы флуоресценции измерялись для всех соединений с помощью спектрометра CM2203 (SOLAR) по стандартным методикам. Долгоживущее излучение и времена его жизни в миллисекундном диапазоне измерялось на спектрофлуориметре Cary Eclipse с криостатом «Optistat DN» (Oxford Instruments).

Генерационные характеристики, фотостабильность и нелинейное пропускание измерялось с помощью 2-й и 3-й гармоник Nd:YAG-лазера (SOLAR LQ529B). Квантовые выходы фотопревращений при лазерном возбуждении с погрешностью 10 % определялись по методике, разработанной авторами.

Результаты и их обсуждение

Спектрально-люминесцентные свойства. Спектральные характеристики $[Zn_2L_2]$-комплексов близки к характеристикам борфторидных комплексов дипирометеновых соединений (BODIPY) [6]: S_0–S_1-полоса поглощения имеет максимум в области 522–530 нм, флуоресценции – 542–548 нм. При этом интенсивность поглощения цинковых комплексов в 4–5 раз выше, чем в BODIPY. Это существенно увеличивает радиационную константу, характеризующую вероятность излучения в отсутствие безызлучательных процессов. Из измеренных и рассчитанных характеристик следует, что на эти свойства структура лиганда влияет меньше, чем растворитель: квантовый выход флуоресценции в этаноле в 100 раз меньше, чем в циклогексане. Замораживание этанольных растворов (77 К) приводит к незначительному коротковолновому смещению спектра и существенному возрастанию (в 100 раз) интенсивно-

[1] Работа поддерживается ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009–2013 гг., ГК № 02.740.11.0444; 02.740.11.0253; ПН№ 64; ПН№ 1128 и НШ-4297.2010.2

сти флуоресценции (рис. 2). В неполярном циклогексане такой рост отсутствует. Спектры долгоживущего (мс) излучения замороженных растворов $[Zn_2L_2]$ II комплексов в этаноле и циклогексане содержат одни и те же полосы с небольшим перераспределением интенсивности в них (рис. 2, *а*). Полоса с максимумом на 750 нм и временем жизни 26 мс отнесена к фосфоресценции, что подтверждается совпадением спектров возбуждения фосфоресценции при регистрации в этой полосе и спектров поглощения комплекса, при этом вероятность излучения фосфоресценции увеличивается (за счет увеличения выхода триплетов) при возбуждении в области короче 400 нм (рис. 2, *б*). Самая интенсивная полоса в спектре долгоживущего излучения совпадает с обычной флуоресценцией (λ_{max}=540 нм) и отнесена к замедленной флуоресценции (ЗФ). Ее формирование (т.е. переход триплетно-возбужденной молекулы в синглетно-возбужденное состояние с последующим излучением кванта ЗФ) происходит через образование промежуточного комплекса: $[Zn_2L_2]$ в триплетном состоянии с растворенным кислородом, либо растворителем.

Изучены спектральные характеристики комплекса I в твердотельной матрице, которые показывают, что закрепление $[Zn_2L_2]$ I в порах силикатной матрицы осуществляется за счет специфических взаимодействий с силанольными SiOH-группами матрицы, что подтверждает наличие специфических взаимодействий комплексов с протонодонорными центрами сольватной оболочки.

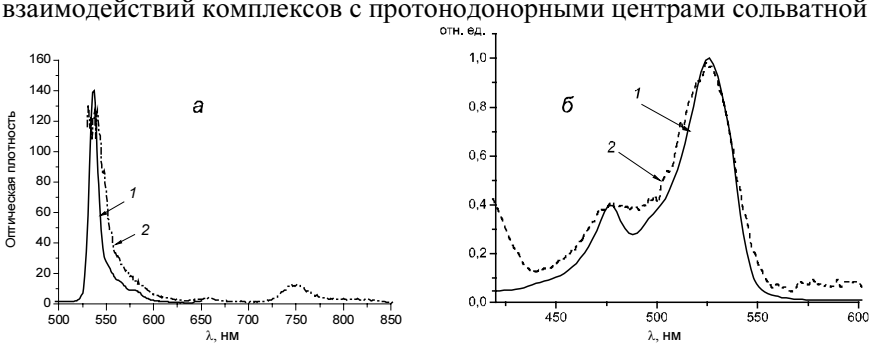

Рис. 2. Спектр флуоресценции (кр. *1*) и долгоживущего излучения (кр. *2*) Zn_2L_2II в замороженном этаноле, $\lambda_{возб}$=500 нм, 77 К. Интенсивность кр. *1* уменьшена в 20 раз (*а*). Нормированные спектр поглощения (кр. *1*) и возбуждения фосфоресценции (кр. *2*) $[Zn_2L_2]$II ($\lambda_{рег}$ =750 нм) в этаноле при комнатной температуре (кр. *1*) и 77 К (кр. *2*) (*б*)

Генерационные характеристики. Поскольку $[Zn_2L_2]$-комплексы в неполярных растворителях являются хорошими люминофорами, была изучена возможность получения генерации вынужденного излучения при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера (532 нм). Установлено, что растворы $[Zn_2L_2]$ комплексов в циклогексане генерируют вынужденное излучение на длинноволновом краю полосы флуоресценции ($\lambda_{ген}$=552,5 нм для $[Zn_2L_2]$ I и 559,5 для $[Zn_2L_2]$ II) с низким порогом (≅0,5 МВт/см^2) и быстрым уменьшением эффективности генерации от 1,5 % с ростом интенсивности возбуждения. Следует отметить, что результаты по генерационным характеристикам таких сложных комплексов в литературе отсутствуют. Необходимо провести исследования по оптимизации условий возбуждения, вынужденного излучения и фотохимической стабильности таких сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусева Г.Б., Антина Е.В., Дудина Н.А. и др. // ЖОХ. – 2008. – Т. 78. – Вып. 6. – С. 987-996.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г.Томск, Россия
**Ивановский государственный химико-технологический институт, г. Иваново, Россия
***Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
****Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Беларусь
*****Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
******Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

Поступила в редакцию 24.06.10.

Кузнецова Римма Тимофеевна, д.ф.-м.н., профессор;
Копылова Татьяна Николаевна, д.ф.-м.н., профессор;
Майер Георгий Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, ректор;
Вьюгин Александр Иванович, д.х.м.;
Сикорская Ольга Олеговна, студентка;
Ермолина Елена Геннадьевна, аспирантка;
Антина Любовь Александровна, мл. науч. сотр.;
Павич Татьяна Александровна, к.х.н.;
Арабей Сергей Михайлович, д.ф.-м.н.;
Соловьев Константин Николаевич, д.ф.-м.н.