

УДК 535.37; 539.19

Р.Т. КУЗНЕЦОВА¹, Ю.В. АКСЕНОВА¹, А.А. ПРОКОПЕНКО¹, Д.Е. БАШКИРЦЕВ¹, Е.Н. ТЕЛЬМИНОВ¹,
С.М. АРАБЕЙ², Т.А. ПАВИЧ³, К.Н. СОЛОВЬЕВ³, Е.В. АНТИНА⁴

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ДИФТОРОДИПИРРОМЕТОБОРА(III) В ЖИДКИХ И ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ*

Изучены оптические свойства ряда производных дифтородипиррометенобора (III) (BF₂-дипиррометен) в зависимости от структуры лиганда и среды, в которую они внедрены, времени и длины волны облучения. Показана перспективность создания твердотельных сред, окрашенных изученными соединениями, для различных оптических устройств, используемых в современных технологиях. Это лазерно-активные среды в области 550–565 нм на основе трехкомпонентных силикатных матриц с высоким порогом лазерного разрушения и сенсорные среды на основе борфторидных комплексов галогензамещенных дипиррометена, внедренных в органический полимер, для определения концентрации кислорода в газовой смеси. Приведены спектральные, энергетические и ресурсные характеристики генерации твердотельных элементов. Обнаружен эффект обратимого фотообесцвечивания красителя в трехкомпонентных силикатных матрицах с его последующим темновым восстановлением. Обсуждаются возможные причины этого эффекта, учет которых позволит создать лазерные среды с повышенной фотостабильностью. Получена достаточно высокая для практического использования чувствительность сенсорной среды на основе дейодированного комплекса BF₂-дипиррометена, внедренного в поливинилбутираль. Обсуждаются причины увеличения времени отклика на смену газовой смеси при переходе к нейтральному аргону и возможность их устранения.

Ключевые слова: дипиррометены, BODIPY, координационные комплексы, фотоника комплексных соединений, лазерные среды, сенсорные материалы.

Одной из фундаментальных проблем естественных наук является проблема установления связи структуры вещества со свойствами, на изучение которой направлена данная работа. Последние десятилетия отмечены повышенным интересом к созданию различных оптических устройств на основе сложных молекулярных соединений. В зависимости от структуры они используются в качестве лазерно-активных сред перестраиваемых лазеров, сенсорных сред для определения концентрации кислорода в газовой смеси, а также фотосенсибилизаторов синглетного кислорода, необходимых при разработке катализаторов многих химических реакций и агентов фотодинамической терапии при лечении вирусных и онкологических заболеваний. Примером таких соединений являются координационные комплексы дифтородипиррометенобора (III) (BF₂-дипиррометены, или BODIPY) разной структуры [1–3], достаточно легкий синтез которых, существенно опережающий изучение фотофизики и фотохимии, замедляет их практическое использование, поскольку не сформулированы требования к созданию конкретных структур под конкретную задачу. Спектроскопическое исследование фотоники этих соединений в зависимости от замещения в лиганде и среды, в которую они помещены, на данном этапе чрезвычайно актуально, поскольку позволяет прогнозировать среды для создания конкретных оптических устройств, используемых в современных технологиях [1]. Для таких технологий характерно использование миниатюрных твердотельных матриц, окрашенных стойкими в основном и электронно-возбужденных состояниях сложными молекулами, излучающими во всем оптическом диапазоне. Поскольку для возбуждения в таких устройствах используются лазеры с высокой интенсивностью светового потока (> 20 МВт/см²), необходимо создавать твердые матрицы с высокой лучевой стойкостью и повышенной фотостабильностью красителей, окрашивающих эту матрицу. Установлено, что для ряда окрашивающих соединений более высокой лучевой прочностью по сравнению с органическими полимерами, куда они внедрены, обладают твердотельные силикатные матрицы на основе алкоксисиланов [4]. В данной работе представлены результаты по спектроскопическому исследованию оптических характеристик ряда производных BODIPY в этаноле, а также в твердых матрицах и

* Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-03-90011-Бел_а; БРФФИ, грант №Ф14Р-096; гранта Президента РФ № НШ-1305.2014.2.

пленках разной природы, на основе которых сформулированы рекомендации по их использованию в разных оптических устройствах.

Объекты и методы исследования

На рис. 1 приведены структурные формулы и обозначения изученных BODIPY. В качестве растворителей использованы этанол (неосушенный), циклогексан и этилацетат (марки х.ч.). Для синтеза твердотельных матриц толщиной 1 мм, приготовленных в 1-миллиметровых кварцевых кюветах, и пленок толщиной 140 и 700 мкм выбраны: органический полимер поливинилбутираль (ПВБ) и силикатные матрицы. Полимерные пленки ПВБ толщиной 700 мкм приготовлены методом полива этанольного раствора ПВБ, окрашенного производными BODIPY, на стеклянные подложки и их последующей сушкой при комнатной температуре. Твердотельные гибридные золь-гель-матрицы с внедрением ряда BODIPY синтезированы на основе двухкомпонентной смеси алкоксисиланов: тетраэтоксисилана (ТЭОС) и винилтриэтоксисилана (ВТЭОС) в соотношении 70:30 вес. %: после окончания процесса гидролиза в полученный золь добавлялся раствор BODIPY. Поскольку не все BODIPY окрашивали двухкомпонентные силикатные матрицы, по причине, которая обсуждается ниже, были приготовлены окрашенные пленки и матрицы на основе сложных трехкомпонентных смесей замещенных алкоксидов: аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭОС), фенилтриэтоксисилана (ФТЭОС) и метилтриэтоксисилана (МТЭОС), взятых в объемном соотношении (1:1:1). Для этих гель-материалов использовалась следующая методика: после процесса гидролиза трехкомпонентной смеси в водно-спиртовой среде добавлялся насыщенный раствор соответствующего BODIPY в диметилформамиде (ДМФА), после чего окрашенный гель-раствор разливался в кюветы ($l = 0.1$ см) либо наносился на кварцевые подложки с последующей термической обработкой при 100 °С. Таким способом были получены хорошо флуоресцирующие органонеорганические гель-материалы, окрашенные при $C \approx 5 \cdot 10^{-4}$ М только соединениями **1**, **2** и **5**. Соединения **3** и **4** в процессе полимеризации постепенно обесцвечивались в трехкомпонентной матрице (так же, как и в двухкомпонентной ТЭОС+ВТЭОС-силикатной матрице).

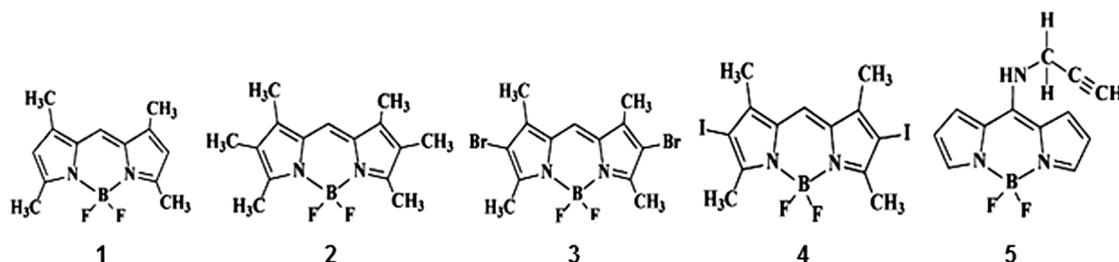


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных комплексов: **1** – (CH₃)₄BODIPY – тетраметил-BODIPY, **2** – (CH₃)₆BODIPY – гексаметил-BODIPY, **3** – I₂(CH₃)₄BODIPY – дийод-тетраметил-BODIPY, **4** – Br₂(CH₃)₄BODIPY – дибром-тетраметил-BODIPY, **5** – *ms*-(NH-CH₂-C≡CH) BODIPY – мезо-пропаргиламино-BODIPY

Причиной, по которой силикатные матрицы не сохраняют внедряемые BODIPY-соединения, на первом этапе могут быть подкисленная водно-этанольная среда, необходимая для процесса золь-гель-синтеза, а также наличие остаточных силанольных групп в порах синтезированной матрицы. В таких агрессивных средах, как показано в [5, 6], BODIPY-комплексы могут ассоциироваться либо разрушаться с выходом комплексообразователя и образованием протонированного лиганда. Нами была проведена попытка предварительной солюбилизации BODIPY-комплексов на нейтральных мицеллах, образуемых детергентами Triton X100 и Плуороник F-127 с последующим внедрением таких окрашенных мицелл в ТЭОС-матрицы. Результаты, приведенные в [6], показали, что в водно-этанольных растворах с добавлением Плуороника F-127 при концентрации выше его критической концентрации мицеллообразования ($2 \cdot 10^{-3}$ М) присутствует только нейтральная мономерная форма BODIPY. Однако такой способ не защищает комплексы BODIPY от разрушения при внедрении окрашенных мицелл в ТЭОС-матрицу. Значительная часть из них переходит в форму протонированного лиганда сразу после синтеза с продолжением обесцвечивания в процессе сушки (рис. 2, а). Этот вывод сделан на основании изучения подкисленных этанольных растворов: подкисленные растворы необратимо обесцвечиваются (остается слегка желтоватый оттенок) и не

флуоресцируют (рис. 2, б). Использование растворов BODIPY в ДМФА снижает влияние подкисленной среды, а добавление этого раствора в золь ТЭОС+ВТЭОС несколько уменьшает влияние силанольных групп (их концентрация уменьшается), но концентрация оставшейся нейтральной формы комплексов недостаточна, особенно для возбуждения генерации вынужденного излучения.

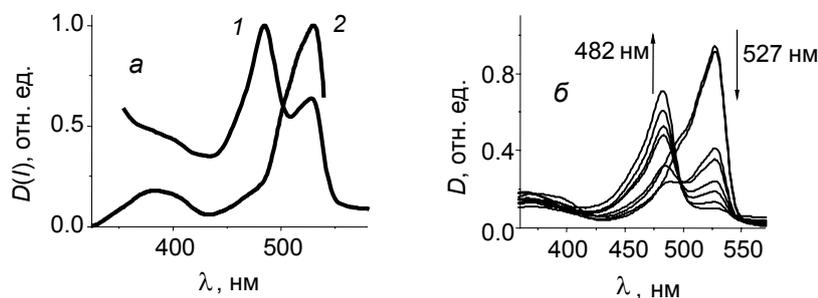


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения (кр. 1) и возбуждения флуоресценции (кр. 2) $(\text{CH}_3)_6\text{-BODIPY}$ в ТЭОС+Плюроник F-127 ($\lambda_{\text{рег}} = 550$ нм) (а). Изменение спектров поглощения $(\text{CH}_3)_6\text{-BODIPY}$ в этаноле (10^{-5} М) при добавлении от 1 до 20 % раствора 33 % (10.6 М) HCl (б)

По-видимому, качественно такой же эффект, но менее сильный наблюдается в трехкомпонентных средах, где замещение одной из этокси групп ТЭОС на аминокпропил-, фенил- и метил- группы также уменьшает влияние подкисления и силанольных групп в полимере. Поэтому даже самый нестабильный в протондонорных средах $(\text{CH}_3)_6\text{BODIPY}$ [5] не разрушается в таких матрицах и пленках вместе с более стабильными тетраметил- и мезопротаргиламино-BODIPY (см. табл. 1). Важно отметить, что при золь-гель-синтезе двухкомпонентных матриц добавка кислотного катализатора была незначительной и исходная жидкая реакционная среда приближалась к нейтральной по окончании гидролиза (на этой стадии реакционная смесь имела интенсивную окраску, соответствующую нейтральному комплексу). Однако по мере формирования твердого нанопористого силикатного каркаса как двухкомпонентные, так и трехкомпонентные матрицы с BODIPY-соединениями **3** и **4** постепенно обесцвечивались. При этом получено, что галогенпроизводные BODIPY, которые должны быть еще более стабильными в таких средах, согласно [5], в данном случае обесцвечиваются, т.е. понижается не только содержание комплексов, но и образующихся в обменных реакциях с кислотами протонированных лигандов дипиррометенов. Возможно, за образованием протонированного лиганда следует его взаимодействие с синглетным кислородом, который генерируется галоген-BODIPY, поглощающими видимый свет и имеющими высокий выход Т-состояний [7], с последующим образованием бесцветных УФ-фотопродуктов [8]. Для однозначного установления механизмов взаимодействия BODIPY с силикатными матрицами с целью создания окрашенных нейтральными комплексами образцов необходимы дополнительные исследования.

Генерация вынужденного излучения растворами и твердотельными матрицами, окрашенными BODIPY-комплексами, возбуждалась 2-й и 3-й гармониками Nd:YAG-лазера (LQ215, LQ529, SOLAR, Беларусь: $E_{\text{имп}}$ до 25 мДж, $\lambda = 532$ и 355 нм, $\tau_{\text{имп}} = 10\text{--}13$ нс). Использовалась поперечная схема накачки, при этом раствор возбуждался в плоскопараллельном резонаторе с базой 2 см, образованном глухим зеркалом и выходной гранью кюветы ($l = 1$ см), а твердотельные образцы генерировали в беззеркальном резонаторе, работающем по принципу планарного волновода за счет полного внутреннего отражения (ПВО) в генерирующем объеме с выходом генерируемого излучения в обе стороны. Для измерения энергетических характеристик использовались измерители оптической энергии и мощности NOVA II OPHIR (Израиль) и Gentec ED100AUV, модель DUO (Канада) с чувствительностью до 8–9 мкДж, спектры генерации измерялись спектрометром AVANTES (Нидерланды). Подробно экспериментальная установка для измерения генерационных характеристик, в том числе фотохимических и ресурсных, описана в [9]. В качестве ресурсных характеристик используются величины удельной энергии накачки, поглощенной в 1 см^3 генерирующего объема (в Дж/см³), в результате чего первоначальный КПД₀ уменьшился до условной величины (P_{90} , P_{80} , P_{50} и т.д.).

Сенсорные характеристики ряда твердотельных матриц, окрашенных галоген-BODIPY, изменены на оригинальной установке [10], созданной на базе спектрометра CM2203 со специальным

кюветным отделением и устройством формирования потока газовых смесей, управляемым с помощью компьютера.

Результаты и их обсуждение

Спектральные и генерационные характеристики

Изучение влияния среды (растворы, твердотельные матрицы и пленки разной природы) на спектрально-люминесцентные, генерационные и ресурсные характеристики проведено на примере гексаметил-BODIPY. Для сравнения в ряде случаев используются тетраметил- и *ms*-пропаргиламино-BODIPY.

В табл. 1 приведены изученные характеристики, из которых следует, что гексаметил-BODIPY – один из типичных алкил-BODIPY, хорошо флуоресцирующих (хор. флуор.) и генерирующих вынужденное излучение с КПД до 70 % в растворах при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения. Из-за малого стоксова сдвига максимум флуоресценции насыщенных растворов смещается в длинноволновую область при повышении концентрации, а полуширина полосы

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики BODIPY комплексов в растворах и полимерных матрицах

| Соединение, среда, концентрация, М | $\lambda_{\text{полг}} (\epsilon)$, $\text{М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ A_{532}, A_{355} | $\lambda_{\text{фл}}, \Delta\lambda$ ($\lambda_{\text{возб}}$), нм | $\gamma_{\text{фл}}$ ($\lambda_{\text{возб}}$), нм | $\lambda_{\text{ген}}, \Delta\lambda$ ($\lambda_{\text{возб}}$), нм [$W_{\text{нак}}$, МВт/см ²] | КПД _{ген} , % ($W_{\text{нак}}$, МВт/см ²) | $\Phi_{\text{фот}}^{532} \cdot 10^5$, ($W_{\text{нак}}$, МВт/см ²) [P_{90}, P_{80}, P_{50} Дж/см ³] |
|---|--|---|--|--|---|--|
| (CH ₃) ₆ BODIPY, этанол, 10 ⁻³ | 527 (61710) $A_{532} = 65$ | 538, 45 (532) 574, 43 (532) | 0.9 (500) | 553, 3.5 (532) [1] 556, 5 (532) [40] | 60–70 (25) | 13 (40) [$P_{80} = 240$] |
| (CH ₃) ₆ BODIPY, циклогексан, 10 ⁻⁵ | 531 (56250) | 539 (10 ⁻⁵ М) | 0.9 (500) | | | |
| (CH ₃) ₆ BODIPY, ПВБ-пленка, $l = 0.7$ мм, $5 \cdot 10^{-4}$ | 531 $A_{532} = 2.3$ | 547, 45 (500) | Хор. флуор. | 557, 10 (532) [0.3] 559, 5 (532) [16] | 12–13 (10–20) | [$P_{55} = 494.6$] |
| (CH ₃) ₆ BODIPY, матрица, АПТЭОС+ФТЭОС+ +МТЭОС(1:1:1), $l = 1$ мм, $5 \cdot 10^{-4}$ | 532 $A_{532} > 3$ | 553, 38 (355, 500) | Хор. флуор. | 562, 5 (532) [25] | 11.5 (10–20) | [$P_{90} = 250$] (с учетом пропускания) |
| (CH ₃) ₆ BODIPY, пленка, АПТЭОС+ФТЭОС+ +МТЭОС(1:1:1), $l = 0.14$ мм, $5 \cdot 10^{-4}$ | 532 $A_{532} = 0.41$ | 549 (355, 500) | Хор. флуор. | 557, 21 (532) [0.6] 557, 10 (532) [2] 563, 5 (532) [25] | | |
| (CH ₃) ₄ BODIPY, матрица, АПТЭОС+ФТЭОС+ +МТЭОС(1:1:1), $l = 1$ мм, $5 \cdot 10^{-4}$ | 502 $A_{502} > 3$ $A_{532} = 0.1$ $A_{355} = 0.45$ | 526 (355, 420) | Хор. флуор. | | | |
| (CH ₃) ₄ BODIPY в этанол, 10 ⁻⁵ | 504(70000) | 514 (490) | 1 (490) | | | |
| (<i>ms</i> -NH-CH ₂ - ≡CH)BODIPY), матрица, АПТЭОС+ФТЭОС+ +МТЭОС(1:1:1), $l = 1$ мм, $5 \cdot 10^{-4}$ | 404 $A_{404} = 0.76$ $A_{355} = 0.71$ | 445 (355, 400) | | | | |
| (<i>ms</i> -NH-CH ₂ -C ≡CH)BODIPY), этилацетат | 409 (37400) | 470 (355) | 0.9 (370) | | | |

флуоресценции уменьшается из-за реабсорбции. Смещение спектров генерации (рис. 3, *a*) объясняется изменением реабсорбции при изменении интенсивности возбуждения и в процессе облучения так же, как в ряде других алкил-BODIPY. Характеристики фотостабильности в этанольном растворе несколько ниже ($\varphi^{532}_{\text{фот}} = 1.3 \cdot 10^{-4}$ и $P_{80} = 245 \text{ Дж/см}^3$) по сравнению с другими алкилпроизводными [11], что объясняется меньшей устойчивостью гексаметил-BODIPY в протонодонорных средах по сравнению с другими BODIPY [5].

Это соединение хорошо внедряется в нейтральную ПВБ-пленку, хорошо в ней флуоресцирует, генерирует вынужденное излучение в отсутствие внешнего резонатора (по принципу ПВО) с низким порогом. При $W_{\text{нак}} < 0.3 \text{ МВт/см}^2$ наблюдается сужение полосы излучения в 2–3 раза по сравнению со спектром флуоресценции, а при увеличении накачки до 10–16 МВт/см² возникает узкополосная ($\Delta\lambda_{\text{ген}} = 5 \text{ нм}$) генерация на длинноволновом краю полосы флуоресценции с длинноволновым смещением максимума генерации по сравнению с раствором, что характерно для всех BODIPY (табл. 1, рис. 3, *б*).

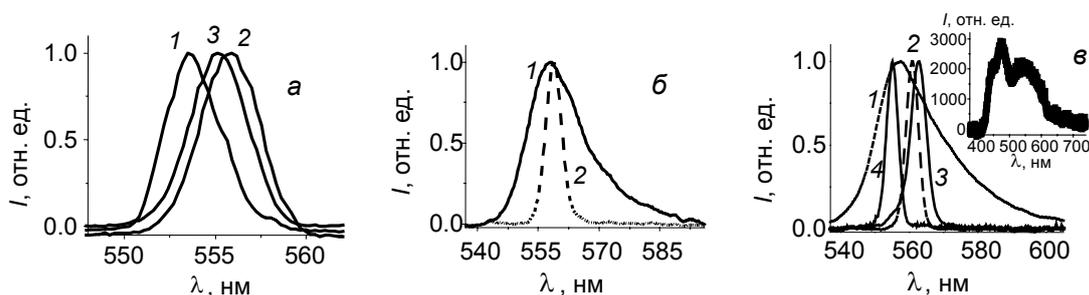


Рис. 3. Спектры генерации $(\text{CH}_3)_6\text{BODIPY}$ в этаноле (*a*), твердотельной ПВБ-пленке (*б*) и силикатной АПТЭОС+ФТЭОС+МТЭОС-матрице (*в*, кр. 2, 4) и пленке (*в*, кр. 1, 3); $W_{\text{нак}} = 0.3 \text{ МВт/см}^2$ (*a*, *б*, *в*, кр. 1); 16 МВт/см^2 (*б*, кр. 2); 30 МВт/см^2 (*в*, кр. 2–4), 40 МВт/см^2 (*a*, кр. 2, 3). Спектры *a*, кр. 3 и *в*, кр. 4 зарегистрированы после измерения ресурса. На вставке: спектр излучения *ms*-пропаргиламино-BODIPY при возбуждении 3-й гармоникой (355 нм) ($W_{\text{нак}} = 40 \text{ МВт/см}^2$)

Поскольку это соединение возбуждается практически в максимум интенсивной полосы поглощения, при незначительном линейном пропускании ($T_{532} < 1\%$) с увеличением плотности накачки пропускание этой пленки в течение возбуждающего импульса возрастает до 18% (при 25 МВт/см^2) за счет ухода молекул из основного состояния. На рис. 4 и в табл. 1 приведена зависимость эффективности генерации от плотности мощности возбуждения с учетом изменения пропускания. Факт появления генерации важен, несмотря на то, что КПД твердотельных образцов существенно ниже, чем в растворе. Это объясняется низким (не лазерным) качеством этих образцов, существованием большого рассеяния излучения на оптических неоднородностях в генерирующем объеме, а также измерением выходной энергии с одной стороны в ПВО-резонаторе, в то время как генерация выходит в обе стороны в системе с беззеркальным резонатором, и т.п. Следует отметить, что при плотностях накачки 15–25 МВт/см² в генерирующем объеме ПВБ-пленки образуется помутнение (микротрещины) в связи с низкой лучевой стойкостью ПВБ-матрицы, поэтому далее изучались силикатные трехкомпонентные матрицы (толщина 1 мм) и пленки (толщина 0.14–0.15 мм).

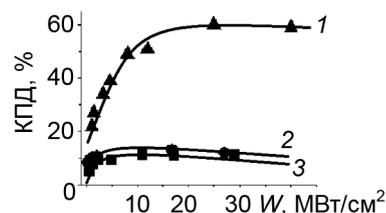


Рис. 4. Зависимости $\text{КПД}_{\text{ген}}$ $(\text{CH}_3)_6\text{BODIPY}$ от плотности мощности накачки для этанольного раствора (кр. 1), ПВБ-пленки ($l = 0.7 \text{ мм}$) (кр. 2), трехкомпонентной силикатной матрицы ($l = 1 \text{ мм}$) (кр. 3)

Как следует из приведенных результатов, спектры генерации в твердотельных средах bathochromно смещаются по сравнению со спектрами в этаноле (на 3 нм в ПВБ-пленке и на 6 нм в силикатной матрице), что согласуется с результатами по другим полимерным матрицам (ПММА) для других алкил-BODIPY [9, 11]. Гипсохромное смещение спектра генерации после облучения в процессе генерации объясняется уменьшением реабсорбции при уменьшении поглощения.

Поскольку тонкая пленка трехкомпонентного силикатного полимера, окрашенного $(\text{CH}_3)_6\text{BODIPY}$, имеет достаточно высокое линейное пропускание ($T_{532} = 0.4$), которое с увеличением накачки еще увеличивается, КПД для тонкой силикатной пленки ($l = 0.14$ мм) не определялось, поскольку энергия генерации была ниже чувствительности установки. Тем не менее факт генерации вынужденного излучения подтверждается измерением спектров (табл. 1, рис. 3, в, кривые 1 и 3). Эти результаты показывают, что в силикатных полимерах происходит дальнейший bathochromный сдвиг спектрально-люминесцентных и генерационных полос $(\text{CH}_3)_6\text{BODIPY}$ и увеличение нелинейного пропускания в 0.1-сантиметровой матрице от 1 до 20 % при $W_{\text{нак}} = 25$ МВт/см² (табл. 1, рис. 3). При такой интенсивности накачки, в отличие от ПВБ-пленки, АПТЭОС+ФТЭОС+МТЭОС-матрица остается прозрачной, т.е. лучевая прочность достаточно высока, поэтому далее мы оценили ресурсные характеристики твердотельного силикатного образца.

Измерение выходной энергии генерации окрашенных твердотельных образцов в зависимости от времени облучения (числа импульсов при частоте 2 Гц) показало, что за 3–5 мин начальная энергия генерации уменьшается наполовину, а облучаемый объем существенно обесцветился.

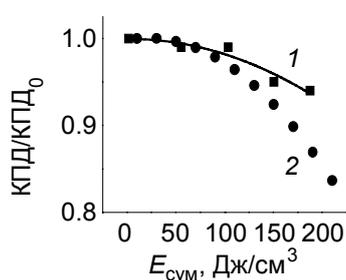


Рис. 5. Зависимость относительного уменьшения КПД генерации от суммарной удельной поглощенной энергии накачки для трехкомпонентной силикатной матрицы ($l = 1$ мм), окрашенной $(\text{CH}_3)_6\text{BODIPY}$ (кр. 1), и для его этального раствора (кр. 2)

Измерение ресурсных характеристик примерно через 70 ч (без изменения параметров юстировки возбуждения на ранее облученной зоне) показало, что пропускание восстановилось к исходному значению (2 %), а энергия генерации, уменьшенная в предыдущем эксперименте от 0.4 до 0.07 мДж, увеличилась до 0.32 мДж, т.е. имеет место частичное восстановление спектральных и генерационных характеристик образца. В целом, определение ресурсных характеристик твердотельных матриц, окрашенных $(\text{CH}_3)_6\text{BODIPY}$, показывает незначительные изменения по сравнению с ресурсом в растворе (рис. 5), что также согласуется с аналогичными результатами для других BODIPY [11]. Образец в ПВБ-пленке такого восстановления не демонстрирует, но измерение выходной энергии генерации в зависимости от числа импульсов показывает, что на первой минуте облучения энергия уменьшается почти вдвое (появляются трещинки в генерирующем объеме), однако далее в течение 4 мин, когда поглощено 495 Дж/см³, энергия генерации остается на том же уровне, как после 1-й минуты. Малое по сравнению с раствором время облучения, при котором энергия существенно уменьшается, объясняется малым поглощающим (генерирующим) объемом: 0.004 см³ для трехкомпонентной матрицы и 0.003 см³ для ПВБ-пленки по сравнению с объемом генерирующего раствора равным 0.5 см³.

Полученные результаты показывают, что фотодеструктурированные комплексы $(\text{CH}_3)_6\text{BODIPY}$ под действием мощного (16–25 МВт/см²) лазерного возбуждения в твердотельных силикатных АПТЭОС+ФТЭОС+МТЭОС-матрицах частично восстанавливаются в темновых условиях в течение нескольких часов в среде силикатного локального окружения, т.е. восстанавливаются характеристики нейтрального мономерного BODIPY-комплекса. Возможно, наблюдаемое в этой матрице обесцвечивание красителя при мощном лазерном возбуждении связано с эффективным внутримолекулярным переносом электронной плотности (электрона) с двойной связи метинового мостика лиганда на электроноакцепторные атомы фтора, что вызывает частичное нарушение сопряжения ароматических пиррольных систем и понижение вероятности поглощения в видимой области спектра. Восстановление сопряжения в темновых условиях сопровождается вос-

Учет изменения пропускания, проведенного для трехкомпонентного силикатного образца, показал, что пропускание в таком эксперименте увеличивается и после 3 мин облучения достигает 20 %, поэтому КПД генерации с учетом изменения пропускания уменьшается в зависимости от суммарной удельной поглощенной энергии накачки почти так же, как в растворе (рис. 5). Спектр генерации, полученный после измерения ресурса, смещается гипсохромно по сравнению со спектром в необлученном объеме, что связано с уменьшением реабсорбции из-за уменьшения концентрации BODIPY в процессе облучения. Дальнейшие наблюдения показали, что в отсутствие возбуждения в обесцвеченной зоне гелематрицы окраска со временем восстанавливалась.

становлением хромофорных свойств соединения. Такой внутримолекулярный перенос электрона может быть стимулирован структурой трехкомпонентной силикатной матрицы.

Необходимы дальнейшие исследования для понимания механизмов наблюдаемого явления, особенностей влияния природы матрицы на поведение в ней BODIPY-люминофоров и изучения возможности создания фотостабильных под лазерным возбуждением твердотельных окрашенных BODIPY-комплексами матриц.

Кроме комплекса $(\text{CH}_3)_6\text{BODIPY}$ в трехкомпонентную АПТЭОС+ФТЭОС+МТЭОС-матрицу были внедрены $(\text{CH}_3)_4\text{BODIPY}$ и *ms*-пропаргиламинопроизводный аналог: *ms*(–NH–CH₂–C≡CH)BODIPY (см. рис. 1). Эти соединения не поглощают излучение на 532 нм, поэтому возбуждались излучением 3-й гармоники (355 нм). Полученные спектры поглощения и флуоресценции указывают на сохранение в АПТЭОС+ФТЭОС+МТЭОС-матрице молекулярной формы этих комплексов (табл. 1), однако поглощение на 355 нм слишком мало (далеко от максимумов): $A_{355} = 0.35$ – для $(\text{CH}_3)_4\text{BODIPY}$ и 0.47 – для *ms*(–NH–CH₂–C≡CH)BODIPY, поэтому инверсной населенности не образуется. Более того, кроме полосы флуоресценции с максимумом на 478 нм, принадлежащей *ms*=NH–CH₂–C≡CH)BODIPY, под УФ-возбуждением возникает широкополосное излучение с максимумом на 540 нм, а после облучения этого образца на 355 нм при попытках получить вынужденное излучение, на общем почти бесцветном поле образца возникает ярко-желтая полоска на месте облучения, которая, по-видимому, является причиной длинноволнового (540 нм) излучения (рис. 3, в, вставка). Необходимо введение добавок, повышающих фотостабильность BODIPY-производных при УФ-возбуждении [11].

Сенсорные характеристики твердотельных пленок, окрашенных галоген-BODIPY

Как показано в [7, 12], галоген-BODIPY плохо флуоресцируют, но имеют хорошие выходы триплетов и заметную фосфоресценцию в замороженных растворах в соответствии с эффектом «тяжелого» атома [13]. Поэтому эти соединения в твердотельных образцах при комнатной температуре были проверены на возможность их использования в качестве сенсорных сред для определения кислорода в газовой смеси. Кислород, основное состояние которого является триплетным, образует комплексы с триплетно-возбужденными BODIPY, в которых происходит перенос энергии возбуждения на кислород, переводя его в синглетно-возбужденное состояние ¹O₂, а триплетно-возбужденный BODIPY в основное, т.е. происходит тушение фосфоресценции. Качество сенсорных сред определяется структурой фосфоресцирующего соединения, квантовым выходом фосфоресценции, константой взаимодействия триплетов с кислородом, соотношением концентраций сенсора и аналита, а также структурой твердотельной матрицы, ее проницаемостью для молекул тушителя. Эти качества характеризуются сенсорной чувствительностью, которая является отношением интенсивности фосфоресценции в отсутствие тушителя (например, в среде 100 %-го аргона) к интенсивности в среде 100 %-го кислорода. Чем выше это отношение, тем надежнее и качественнее сенсорная среда. Кроме этого, для сенсора важен временной отклик на смену газовой среды (время нарастания и ослабления сигнала при переключении на чистый аргон и чистый кислород). В том случае, если время не превышает 3–5 мин, это сенсор, пригодный для практического применения [10].

Как уже упоминалось выше, нейтральные формы галоген-BODIPY не удалось внедрить в силикатные матрицы в достаточной концентрации, что подтверждается спектральными характеристиками. С другой стороны, в ПВБ-пленку внедряются достаточные количества галоген-BODIPY. Низкая лучевая стойкость не позволяет использовать ПВБ-пленки для лазерных сред, но для создания сенсорных сред, использующих малые световые потоки, этот полимер вполне пригоден. В табл. 2 приведены спектрально-люминесцентные свойства и сенсорная чувствительность твердотельных образцов, окрашенных галогенпроизводными BODIPY.

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные характеристики галоген-BODIPY в твердотельных средах

| Соединение, среда | $\lambda_{\text{max}} \text{ погл, нм}$ | $\lambda_{\text{max}} \text{ фл, } (\lambda_{\text{возб}}), \text{ нм}$ | $\lambda_{\text{max}} \text{ фосф, нм}$ | $\gamma_{\text{фосф}}$ (этанол, 77 К) | $I_{\text{Ar}}/I_{\text{O}_2}$ |
|--|---|---|---|--|--------------------------------|
| I ₂ (CH ₃) ₄ BODIPY в ПВБ-пленке | 540 ($A_{540} = 1.1$) | 557 (535) | 805 | 0.6 | 29 |
| Br ₂ (CH ₃) ₄ BODIPY в ПВБ-пленке | 532 ($A_{532} = 0.4$) | 547 (530) | 798 | 0.006 | 4.2 |
| I ₂ (CH ₃) ₄ BODIPY в ТЭОС+ВТЭОС(7:3)-матрице | 537 ($A_{537} = 0.17$) | 553 (532) | 794 | 0.6 | 2.5 |

На рис. 6 видно, что достаточно высокая чувствительность, приемлемая для практического использования, характерна для ПВБ-пленки с $I_2(CH_3)_4BODIPY$ (табл. 2, рис. 6, а, в). Время отклика при переходе от нейтрального аргона к активному тушителю кислороду составляет 2–3 мин, в то время как переход к аргону осуществляется за 10–30 мин. Такое различие может быть связано с интенсивным взаимодействием люминофора с полимером либо увеличением времени разрушения промежуточного комплекса из триплетных молекул с последующим удалением активно взаимодействующего с BODIPY кислорода из пор полимерных материалов и заменой его на аргон. Этот же $I_2(CH_3)_4BODIPY$, в небольшой концентрации внедренный в силикатную ТЭОС+ВТЭОС-матрицу (рис. 6, б), и $Vr_2(CH_3)_4BODIPY$ в ПВБ-пленке (табл. 2) практически не чувствуют кислород, что может быть связано как с недостаточной проницаемостью нанопор в силикатной матрице для тушителя, так и слабым тушением малоэффективного люминофора – дибромированного BODIPY [12] в ПВБ-пленке.

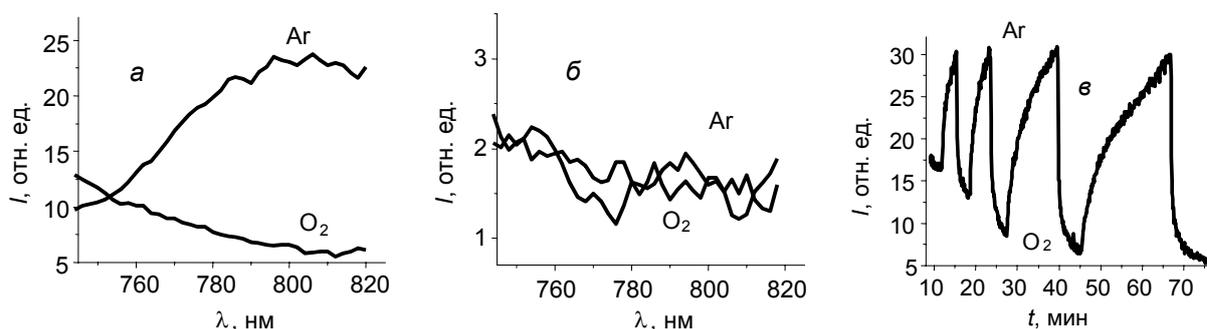


Рис. 6. Спектры фосфоресценции $I_2(CH_3)_4BODIPY$ в ПВБ-пленке (а) и ТЭОС+ВТЭОС(7:3)-матрице (б); изменение интенсивности фосфоресценции $I_2(CH_3)_4BODIPY$ в ПВБ-пленке в зависимости от состава газовой смеси (Ar+O₂): максимумы интенсивности – в атмосфере 100 %-го Ar, минимумы соответствуют соотношению Ar+O₂: 90:10; 80:20; 50:50; 20:80; 0:100 % в кюветном отделении (в)

Заключение

Выполненные исследования указали на возможность создания твердотельных лазерных сред в видимом диапазоне спектра (550–564 нм) на основе алкилпроизводных-BODIPY, внедренных в трехкомпонентные силикатные АПТЭОС+ФТЭОС+МТЭОС-гель-матрицы, имеющие высокий порог лазерного разрушения. Необходимы дальнейшие исследования роли гибридной силикатной матрицы в обратимом фотообесцвечивании внедренных алкилпроизводных BODIPY и темнового восстановления их окраски с целью создания фотостабильных твердотельных лазерных сред с высокой лазерной прочностью.

Показана возможность разработки высокочувствительных твердотельных сенсорных материалов на основе галогенпроизводного $I_2(CH_3)_4BODIPY$ в ПВБ-пленках для оптического определения содержания кислорода в газовой смеси. Исследования будут продолжены в направлении уменьшения времени отклика оптического сенсора, т.е. устранения временного затягивания разрушения комплекса активного кислорода с фосфоресцирующим соединением и его последующей замены на инертный газ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Awuah S.G. and Youngjae Y. // RSC Advances. – 2012. – V. 2. – No. 2. – P. 11169.
2. Duran-Sampedro G., Esnal I., Agarrabeitia A.R., et al. // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – No. 9. – P. 2646.
3. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Башкирцев Д.Е. и др. // Химия высоких энергий. – 2015. – Т. 49. – № 1. – С. 18.
4. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Манекина Ю.А. и др. // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37. – № 8. – С. 760–764.
5. Аксенова Ю.В., Кузнецова Р.Т., Тельминов Е.Н. и др. // ЖФХ. – 2016. – Т. 90. – № 2. – С. 349–355.
6. Павич Т.А., Арабей С.М., Кузнецова Р.Т. и др. // Известия Национальной академии наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2015. – № 2. – С. 64–68.

7. Pozdnyakov I.P., Aksenova Yu.V., Ermolina E.G., et al. // Chem. Phys. Lett. – 2013. – V. 585. – P. 49–52.
8. Mula S., Ray A.K., Banerjee M.T., et al. // J. Org. Chem. – 2008. – V. 73. – P. 2146–2154.
9. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Солодова Т.А. и др. // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – № 3. – С. 206–212.
10. Ermolina E., Kuznetsova R., Solodova T., et al. // Dyes and Pigments. – 2013. – V. 97. – P. 209–214.
11. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Солодова Т.А. и др. // Опт. и спектр. – 2013. – Т. 115. – № 5. – С. 797–806.
12. Ютанова С.Л., Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 3. – С. 23–27.
13. Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. // УФН. – 2005. – Т. 175. – № 3. – С. 247–270.

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 16.02.16.

² Институт физики им. Б.И. Степанова НАНБ, г. Минск, Республика Беларусь

³ Беларусский государственный аграрно-технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

⁴ Институт химии растворов им Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

Кузнецова Римма Тимофеевна, д.ф.-м.н, профессор, e-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru;

Аксенова Юлия Викторовна, аспирантка, мл. науч. сотр., e-mail: juliya1711@rambler.ru;

Прокопенко Александр Анатольевич, аспирант, мл. науч. сотр., e-mail: alexpr898@gmail.com;

Башкирцев Данила Евгеньевич, аспирант, мл. науч. сотр., e-mail: danil.bashkirtsev@gmail.com;

Тельминов Евгений Николаевич, к.ф.-м.н, доцент, e-mail: telminov@sibmail.com;

Арабей Сергей Михайлович, д.ф.-м.н., доцент, mail: арабей.chemistry@batu.edu.by;

Павич Татьяна Александровна, к.х.н., ведущ. науч. сотр., e-mail: pavich@imaph.bas-net.by;

Соловьев Константин Николаевич, д.ф.-м.н., чл.-корр. НАН Беларуси, профессор, e-mail: solovyov@imaph.bas-net.by;

Антина Елена Владимировна, д.х.н., профессор, e-mail: eva@isc-ras.ru.