

СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37:539.19:541.14

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ЛАЗЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ
ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ
СПЕКТРА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ
ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА С ДИФТОРБОРАТОМ

© 2013 г. Р. Т. Кузнецова*, Ю. В. Аксенова*, Т. А. Солодова*, Д. Е. Башкирцев*,
Т. Н. Копылова*, Е. Н. Тельминов*, Г. В. Майер*, М. Б. Березин**, А. С. Семейкин***,
С. Л. Ютанова**, Е. В. Антипа**, С. М. Арабей****, Т. А. Павич*****, К. Н. Соловьев*****

* Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

** Институт химии растворов РАН, 153045 Иваново, Россия

*** Ивановский химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

**** Беларуский государственный аграрный технический университет, 220023 Минск, Беларусь

***** Институт физики им. Б.И. Степанова НАНБ, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: kuznetri@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 31.01.2013 г.

Изучены спектрально-люминесцентные, генерационные, фотохимические и ресурсные характеристики ряда новых эффективно излучающих дифторборатных комплексов с дипирролилметенами разного строения. Экспериментальные данные получены в полярных и неполярных органических растворителях, а также в твердых полимерных пленках с участием силикатных структур. Обсуждается связь строения исследованных соединений и образованных сольватов с оптическими характеристиками, даны рекомендации по использованию конкретных соединений в качестве активных сред перестраиваемых лазеров для определенных областей спектра.

DOI: 10.7868/S0030403413110111

ВВЕДЕНИЕ

Перестраиваемые лазеры на основе органических соединений, обладающих широкополосными спектрами генерации (до 15–20 нм по основанию), используются при создании различных оптических устройств, в том числе, в качестве источников возбуждения в спектроскопическом приборостроении [1]. Борфториды дипирролилметенов (BODIPY) обладают интенсивной флуоресценцией в видимой области и хорошей фотостойкостью, в настоящее время существует набор таких красителей (PM567, PM597 и т.д.), производимый рядом коммерческих фирм (ALDRICH, Molecular Probes) [2]. Тем не менее в последние годы набор BODIPY существенно расширяется за счет синтеза новых структур [3, 4] для целенаправленного создания оптических устройств с заданными характеристиками.

Известные коммерческие BODIPY на основе алкилпроизводных дипирролилметена (PM567 и т.д.) генерируют вынужденное излучение в узкой спектральной области (555–585 нм) с эффективностью до 50% [5]. В настоящее время существует необходимость расширения области излучения как в длинноволновую сторону, что связано с по-

требностями биологии и медицины, так и в коротковолновую сине-зеленую область, востребованную в устройствах оптической связи. Изучение влияния структуры соединений и растворителей, а также введение BODIPY в твердотельные полимерные матрицы и пленки позволит целенаправленно смещать область генерации в нужную спектральную область, а также повысить удобство работы с твердотельными устройствами. Кроме области излучения, одной из важнейших характеристик активной среды является эффективность преобразования накачки (КПД), а также ее ресурс работы, определяемый фотохимическими характеристиками люминофора. Решение этих задач является целью настоящей работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В связи с вышеизложенным в настоящей работе изучены фотоника и генерационные характеристики новых производных BODIPY, синтезированных в Институте химии растворов РАН и в Ивановском химико-технологическом университете по известным из литературы [6, 7] и собственным методикам с контролем индивидуально-

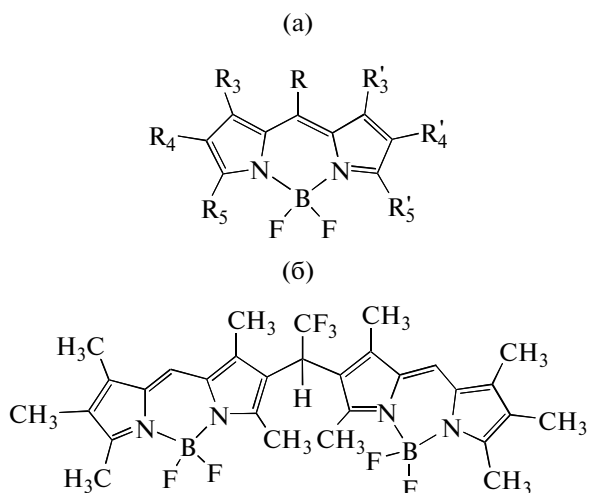


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения исследованных BODIPY. а – BODIPY № 1: дифторборат 3,4,5-триметил-2,2'-дипирролилметена ($R_3 = R_4 = R_5 = R = H$; $R_3 = R_4 = R_5 = CH_3$); BODIPY № 2: дифторборат 3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипирролилметена ($R = R_{4,4'} = H$, $R_{3,3'} = R_{5,5'} = CH_3$); BODIPY № 3: дифторборат 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтил-2,2'-дипирролилметена ($R = H$, $R_{3,3'} = R_{5,5'} = CH_3$, $R_{4,4'} = C_2H_5$); BODIPY № 4: дифторборат 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтил-*ms*-фенил-2,2'-дипирролилметена ($R_{3,3'} = R_{5,5'} = CH_3$, $R_{4,4'} = C_2H_5$, $R = C_6H_5$); BODIPY № 5: дифторборат 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибензил-2,2'-дипирролилметена ($R_{3,3'} = R_{5,5'} = CH_3$, $R_{4,4'} = CH_2-C_6H_5$, $R = H$); BODIPY № 6: дифторборат 3,3',5,5'-тетрафенил-2,2'-дипирролилметена ($R_{3,3'} = R_{5,5'} = C_6H_5$, $R_{4,4'} = R = H$); BODIPY № 7: дифторборат *мезо*-пропаргиламино-2,2'-дипирролилметена ($R_{3,3'} = R_{4,4'} = R_{5,5'} = H$, $R = NH-CH_2-C\equiv CH$); б – BODIPY №8: *бис*-дифторборат бис(1,2,3,7,9-пентаметил-8-ил-дипирролилметен) *ms*-трифторметана.

сти и структуры соединений методами тонкослойной хроматографии, ПМР и ИК спектроскопии, как показано в [8–11]. На рис. 1 приведены структурные формулы, названия и обозначения изученных соединений. Следует отметить, что приведенные обозначения не являются общепринятыми и используются только в настоящей работе. В качестве растворителей использовались этанол, этилацетат (полярные растворители) и циклогексан (неполярный). Для ряда соединений в содружестве с сотрудниками Института физики НАНБ синтезированы окрашенные BODIPY твердотельные гель-матрицы и пленки на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавлением винилтриэтоксисилана (ВТЭОС). Добавление ВТЭОС уменьшает вероятность взаимодействия комплексов с силанольными группами ТЭОС-матриц, способными протонировать органические молекулы, как показано нами ранее [12]. Кроме того, были синтезированы также одно–трехслойные пленки на основе наноструктурирован-

ного кремния poly[(propylmethacryl-heptaisobutyl-PSS)-co-styrene, 25% PSS], обозначенного как (POSS-полимер) – по методикам, описанным в [13]. Спектрально-люминесцентные свойства изучены с помощью спектрометров CM2203 (СОЛАР, Беларусь), Cary Eclipse (Varian). Квантовый выход люминесценции с погрешностью 10% определялся методом стандарта, в качестве которого использовался набор красителей с известными выходами излучения (K102, НР, Р6Ж, РС). Генерационные характеристики определялись при возбуждении второй (532 нм, $\tau = 15$ нс, $E = 70$ мДж/имп) и третьей (355 нм, $\tau = 9$ нс, $E = 40$ мДж/имп) гармониками Nd:YAG-лазера (СОЛАР, Беларусь). Для измерения энергетических характеристик излучения использовались ORHIR NOVA (Израиль) и GENTEC E100 (Канада), погрешность измерения составляет 2%. Спектры генерации измерялись с погрешностью 0.2 нм с помощью спектрометра AVANTES (Нидерланды). Излучение накачки фокусировалось на переднюю грань кварцевой прямоугольной кюветы в полоску 0.9×0.08 см. Использовался поперечный вариант возбуждения, длина резонатора, образованного глухим зеркалом и выходной гранью кюветы ($l = 1$ см), равна 2 см. При возбуждении окрашенных BODIPY тонких пленок внешний резонатор отсутствовал, усиленное вынужденное излучение формировалось в резонаторе типа “зиг-заг” и выходило в обе стороны. Длина возбуждаемой полоски на пленке составляла 1.4 см. Коэффициент полезного действия (КПД) в данном случае оценивался как отношение измеренной энергии генерации к поглощенной (за вычетом пролетающей) энергии накачки. Варьирование энергии накачки осуществлялось набором нейтральных светофильтров. Ресурсные характеристики измерялись суммарной поглощенной в генерирующей среде удельной энергией накачки до того, пока начальный КПД не уменьшился на 10% (P_{90} , Дж/см³). По изменениям в спектрах поглощения облученных образцов определялся квантовый выход фотопревращений, представляющий число распавшихся молекул в расчете на поглощенный фотон [11, 12]. Погрешность определения характеристик фотостабильности составляет 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Люминесценция

Изменение внутримолекулярной структуры.

Результаты исследований спектрально-люминесцентных, фотохимических и генерационных характеристик приведены в таблице, из данных которой видно, что по мере увеличения числа алкильных заместителей в молекуле и “утяжеле-

Спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики комплексов BODIPY

Соединение, растворитель	$\lambda_{\text{полг}}^{S_0-S_1}$, нм (ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{НМ}}$ ($\lambda_{\text{возб}}^{\text{НМ}}$)	$\Delta\nu_{\text{СТ}}$ см ⁻¹	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}^{\text{НМ}}$)	$\lambda_{\text{ген}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм, $W_{\text{нак}}$ МВт/см ²)	КПД _{ген} %, ($\lambda_{\text{возб}}$, нм, $W_{\text{нак}}$ МВт/см ²)	$\Phi_{\text{фот}} \times 10^5$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) [P_{90} , Дж/см ³]
BODIPY № 1, этанол	504 (57400)	518	536	0.7 (480)	547 (355, 15)	26 (355, 15)	<6 (355) [112]
BODIPY № 1, циклогексан	512 (100000)	520	300	0.8 (480)			
BODIPY № 2, этанол	504 (84000)	514	386	0.8 (440)	537 (355, 25)	20 (355, 25)	
BODIPY № 2, циклогексан	509 (70000)	516	266	1.0 (460)	544 (355, 20)	15 (355, 20)	22 (355) [15]
BODIPY № 2, ТЭОС + 50% ВТЭОС	510	522	451		538 (355)		
BODIPY № 3, этанол	528 (57400)	545 (475)	490	0.82 (475)	560 (532, 25)	74 (532, 25)	7 (532) [500]
BODIPY № 3, POSS-полимер	535	544 (470)	310		562 (532, 15)		
BODIPY № 4, этанол	522 (72650)	538 (470)	570	0.83 (470) 0.18 (330)	551 (532, 25)	56 (532, 25)	4 (532) [1800] 260 (355)
BODIPY № 5, этанол	526 (66650)	537 (500)	382	0.98 (500)			
BODIPY № 5, циклогексан	531 (119380)	539 (500)	279	0.98 (500)	557 (532)	76 (532, 40)	4 (532) [650]
BODIPY № 5, POSS-полимер	534	556	741		569 (532, 45)	17 (45)	[15000]
BODIPY № 6, этанол	565 (17515)	599 (520)	1005	1 (520)	601 (532, 40)	8.5 (532, 40)	
BODIPY № 6, циклогексан	568 (28500)	601 (550)	967	0.9 (520)	604 (532, 15)	7.8 (532, 40)	
BODIPY № 6, POSS-полимер	570	605 (550)	1015		612 (532, 40)		
BODIPY № 7, этилацетат	409 (37390)	470 (370)	3170	0.9 (370)	475 (355, 1, 478(70))	38 (10)	<450 (355) [7]
BODIPY № 7, POSS-полимер	416	490 (370)	3515		493 (355, 15)		
BODIPY № 8, этанол	537 (101000)	547	340	0.06 (480)			47 (355) 0.035 (532)
BODIPY № 8, циклогексан	542 (78500)	546 (480)	135	0.97 (480)	565 (355), (25) 567 (532)	1 (355) 14 (532)	0.26 (532)
BODIPY № 8, POSS-полимер	544	548	134		550 (532)		
BODIPY № 8, ТЭОС + 50% ВТЭОС	539	548	305				

ния” заместителей в положениях 4,4' (BODIPY № 1—BODIPY № 5) наблюдаются незначительный длинноволновый сдвиг спектров и увеличение эффективности флуоресценции. Асимметрия в алкильном замещении (см. BODIPY № 1, BODIPY № 2) несколько нарушает эту законо-

мерность — излучение BODIPY № 1 сдвинуто в длинноволновую сторону по сравнению с BODIPY № 2, имеющем четыре метильные группы. Наибольшее батохромное смещение спектров и увеличение квантового выхода излучения зафиксированы для фенильного замещения в 3,3', 5,5'-по-

ложениях молекулы с образованием BODIPY № 6, который флуоресцирует в области 600 нм с квантовым выходом, равным единице. Это означает, что BODIPY № 6, содержащий четыре незамещенных фенильных цикла, практически не дезактивируется безызлучательно в отличие от структуры с одним фенильным заместителем в *мезо*-положении и отсутствием заместителей в других положениях ядра BODIPY [14]. В этой работе показано, что незамещенный фенильный цикл, введенный в *мезо*-положение, существенно увеличивает выход безызлучательных процессов $S_1 \rightarrow S_0$ вследствие вращения незакрепленного заместителя. Полученная в нашем случае структура BODIPY № 6 затрудняет, по-видимому, свободное вращение фенильных циклов, расположенных перпендикулярно плоскости BODIPY в возбужденном состоянии, путем их взаимного влияния друг на друга и увеличения барьеров вращения, что перспективно для создания лазерных сред. Следует отметить, что BODIPY № 4, имеющий в *мезо*-положении незамещенный фенильный цикл, также является хорошим люминофором, поскольку метильные группы в соседних 3,3'-положениях повышают барьер вращения.

Соединение BODIPY № 8 представляет как бы удвоенный хромофор алкилзамещенного BODIPY, соединенный фрагментом трифторметана, что увеличивает интенсивность поглощения в переходе $S_0 \rightarrow S_1$ вдвое, и при его незначительном bathochromном сдвиге формирует в видимой области дополнительный переход $S_0 \rightarrow S_2$ с максимумом на 490 нм. Структура BODIPY № 8 сугубо неплоская, что следует из аналогии спектральных характеристик с характеристиками биядерных комплексов *бис*-дипирролилметена с цинком, для которых неплоская структура установлена из рентгенографии [11]. Тем не менее в неполярном растворителе BODIPY № 8 является отличным люминофором (таблица).

Замещение атома водорода в *мезо*-положении дипирролилметена различными группами вызывает коротковолновое смещение спектров, значение которого определяется природой заместителя и увеличивается в ряду BODIPY № 3 < BODIPY № 4 < BODIPY № 7. Например, положение максимума поглощения BODIPY № 3 (атом Н в *мезо*-положении) составляет 528 нм, BODIPY № 4 (фенильный фрагмент в *мезо*-положении при сохранении остальных заместителей) — 522 нм, BODIPY № 7 (пропаргиламиногруппа в *мезо*-положении, в остальных положениях атомы Н) — 406 нм в этаноле, эффективность излучения остается высокой (таблица). Такой большой коротковолновый спектральный сдвиг в BODIPY № 7 ($\cong 120$ нм) складывается в результате отсутствия

электронодонорных алкильных заместителей в пятичленных циклах ($\cong 30$ нм [4, 15]) и введения в *мезо*-положение молекулы электроноакцепторного пропаргиламинового заместителя ($\cong 90$ нм). Наряду с нашим коллективом существует еще одна исследовательская группа, которой удалось синтезировать и изучить такой комплекс [7, 15]. Причины такого воздействия замещенной аминогруппы в *мезо*-положении неоднозначны и требуют дальнейшего изучения, в том числе и с помощью квантово-химических расчетов, поскольку введение аминогруппы в другие положения остова BODIPY либо через посредство других заместителей даже и в *мезо*-положение гипсохромных смещений в спектре не вызывают [15, 16]. Практические результаты показывают, что эффективно флуоресцирующие и, как правило, достаточно фотостабильные красители на основе BODIPY [2–5, 6, 7, 11, 14–19] с учетом комплексов BODIPY № 6 и № 7 перекрывают область излучения от 410 до 650 нм.

Следует отметить, что полученные нами ранее для BODIPY № 4 в жидких и замороженных растворах экспериментальные результаты, которые указывают на зависимость квантового выхода флуоресценции и фотопревращений от длины волны возбуждения и появления фосфоресценции на 730 нм при возбуждении в области 330–350 нм [11], объясняются с помощью квантово-химических расчетов [18]. Приведенная в [18] схема электронных состояний и рассчитанных констант скоростей переходов для BODIPY № 4 показывает, что дезактивация состояния S_1 происходит в основном излучательным путем, поскольку скорость внутренней конверсии на два порядка меньше, чем радиационная константа для этого состояния. Анализируя результаты расчета и наши экспериментальные данные, мы полагаем, что при возбуждении в высокое состояние (это состояние отсутствует для BODIPY без фенильного цикла в *мезо*-положении) и его дальнейшей дезактивации наблюдается преобладание интерконверсии ($6 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$) над внутренней конверсией синглетов (10^8 с^{-1}) в высоких электронных состояниях с заселением состояния T_2 . Малая скорость внутренней конверсии из высокого синглетного состояния, полученная в работе [18], связана с большим энергетическим зазором между состояниями S_2 и S_1 (12000 см^{-1}). Далее предполагается так называемая “петля” при дезактивации T_2 -состояния — поскольку T_2 дезактивируется по внутренней конверсии со скоростью $2.5 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$, а кроме того, это состояние связано интерконверсией $T \rightarrow S$ ($0.9 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$) с состоянием S_1 , то 73% молекул из состояния T_2 попадает в T_1 с

последующей фосфоресценцией, и только 27% возвращаются в состояние S_1 , вкладываясь далее во флуоресценцию, что согласуется с экспериментом и результатами, приведенными в таблице.

Межмолекулярные эффекты. Переход от полярного растворителя (этанол, этилацетат) к неполярному (циклогексан) и далее к твердотельной матрице выражается в длинноволновом смещении поглощения (3–7 нм) и флуоресценции (до 17 нм). Для алкилпроизводных BODIPY характерны малые стоксовы сдвиги ($\Delta\nu_{ст}$) (200–400 см^{-1}), которые свидетельствуют о незначительном изменении структуры соединений в возбужденном состоянии S_1 , и как следует из таблицы, уменьшаются в неполярных растворителях, что согласуется с небольшим увеличением эффективности флуоресценции. Кроме того, $\Delta\nu_{ст}$ зависят от структуры BODIPY, увеличиваясь примерно в три раза для BODIPY № 6 и в пять раз для BODIPY № 7. Введение BODIPY в полимерные пленки вызывает, как правило, длинноволновые сдвиги спектров поглощения и излучения, а также увеличение $\Delta\nu_{ст}$. Это может быть связано с более высокой концентрацией комплексов в твердотельных матрицах, результатом чего выступает реабсорбция, смещающая максимум флуоресценции в длинноволновую сторону.

Очень существенно на фотонику BODIPY № 8 (*бис*-BODIPY) влияет переход от полярного растворителя к неполярному – квантовый выход флуоресценции уменьшается в 16 раз при переходе от раствора в циклогексане к этанолу. В замороженных растворах эта особенность исчезает – квантовый выход в замороженном этаноле для BODIPY № 8 достигает 1 [11]. Такие изменения указывают на возможность полярных электроноакцепторных (протонодонорных) растворителей формировать специфические сольваты с *бис*-BODIPY, например, по гетероатомам. При возбуждении такого сольвата в жидком растворе происходит перестройка сольватной оболочки из-за изменения электронной плотности *бис*-BODIPY, что ведет к увеличению безызлучательных процессов. В замороженных этанольных растворах и твердых матрицах такая перестройка отсутствует, что проявляется в улучшении излучательных свойств. В неполярных растворителях (циклогексан) специфические сольваты не образуются. Поэтому BODIPY № 8, как видно из данных таблицы, в циклогексане и в твердотельной пленке на основе POSS-полимера хорошо излучает и даже проявляет лазерные свойства. В пленке на основе ТЭОС + ВТЭОС генерация этого комплекса не получена, возможно, потому, что эта пленка существенно тоньше ($d < 1$ мкм). Это свойство характерно для всех комплексов с неплоскими

бис-дипирролилметенами, и как показано в [11], такие комплексы могут быть использованы для создания различных оптических устройств. Этанольные растворы *бис*-BODIPY рекомендуются для ограничения мощного импульсного УФ излучения, поскольку сами практически не излучают, и создания температурных датчиков на область 80–200 К, а растворы в циклогексане могут использоваться для лазерных сред на область 560–570 нм (таблица).

Генерация

Генерационные характеристики изучаемых BODIPY получены при возбуждении второй и третьей гармониками Nd:YAG-лазера. Соединения BODIPY № 3–№ 6 и № 8 хорошо поглощают на $\lambda = 532$ нм, поэтому возбуждались излучением второй гармоники и в некоторых случаях – излучением третьей гармоники, где они также поглощают в линейном режиме.

Накачка 532 нм. Для соединения BODIPY № 5 в циклогексане были определены генерационные характеристики при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера (таблица, рис. 2а). Как и для других алкилзамещенных BODIPY, которые в литературе представлены в работах А. Costela [5, 17] с коммерческими красителями BODIPY типа PM567, BODIPY № 5 генерирует в области 556–557 нм и превосходит по эффективности PM567, достигая КПД = 76% при мощности накачки 10–40 МВт/см². Раствор BODIPY № 5 генерирует с низким порогом $W_{нак} \ll 1$ МВт/см², причем уже при плотности накачки лазера 1 МВт/см² КПД достигает 43%. С увеличением интенсивности возбуждения максимум генерации смещается в длинноволновую область на 1.5 нм (рис. 2а). При “внедрении” BODIPY № 5 в полимерный материал на основе наноструктурированного кремния и образовании пленки толщиной до 40 мкм методом spin-coating, положение максимумов в спектрах генерации батохромно смещается на 15–12 нм (таблица, рис. 2б). Следует отметить, что в пленке при увеличении плотности мощности накачки генерация в отличие от растворов смещается в коротковолновую область на 3–6 нм, что может быть обусловлено вкладом в вынужденное излучение неоднородных оптических центров с большим порогом. При достаточно высокой эффективности генерации (до 17% в пленке и 76% в растворе) это соединение имеет высокую фотостабильность (квантовый выход фотопревращений в растворе составляет 4×10^{-5} молекул на фотон) и высокий ресурс работы твердотельного тонкопленочного лазера – P_{90} составляет 15 КДж/см³ при $W_{нак} = 40$ МВт/см² (табли-

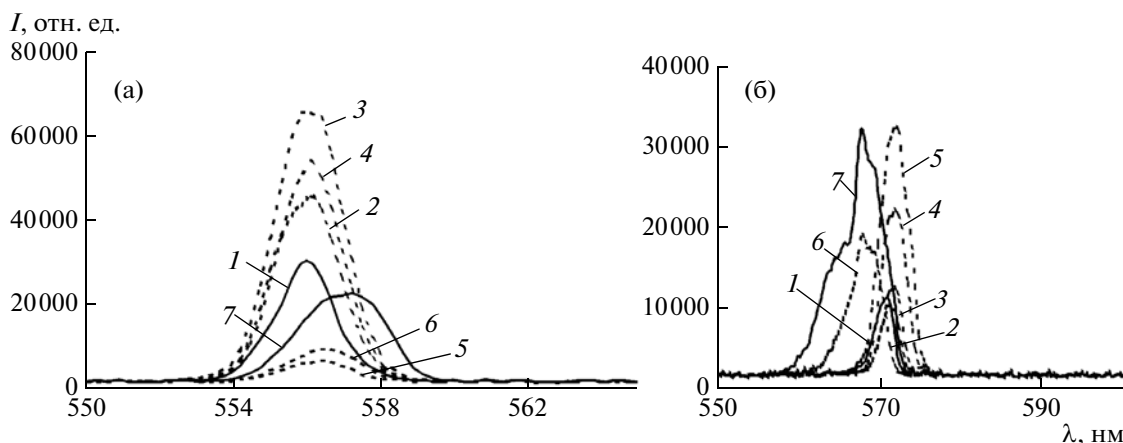


Рис. 2. Спектры генерации BODIPY № 5 при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера (а) в циклогексане (5×10^{-4} М), (б) в пленке POSS-полимер. а: 1 – $\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 2$ нм, $W = 0.5$ МВт/см²; 2 – $\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 2$ нм, $W = 1.1$ МВт/см²; 3 – $\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 2$ нм, $W = 1.3$ МВт/см²; 4 – $\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 2$ нм, $W = 3.4$ МВт/см²; 5 – $\lambda_{\text{макс}} = 556.3$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 2$ нм, $W = 6$ МВт/см²; 6 – $\lambda_{\text{макс}} = 556.5$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 2$ нм, $W = 11$ МВт/см²; 7 – $\lambda_{\text{макс}} = 557.5$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 2$ нм, $W = 46$ МВт/см². б: 1 – $\lambda_{\text{макс}} = 571$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 3$ нм, $W_{\text{нак}} = 0.9$ МВт/см²; 2 – $\lambda_{\text{макс}} = 571.6$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 3$ нм, $W_{\text{нак}} = 1.3$ МВт/см²; 3 – $\lambda_{\text{макс}} = 572$ нм, $W_{\text{нак}} = 2$ МВт/см²; 4 – $\lambda_{\text{макс}} = 572$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 3$ нм, $W_{\text{нак}} = 3.4$ МВт/см²; 5 – $\lambda_{\text{макс}} = 572$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 4$ нм, $W_{\text{нак}} = 6$ МВт/см²; 6 – $\lambda_{\text{макс}} = 568 + 569$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 5$ нм, $W_{\text{нак}} = 11$ МВт/см²; 7 – $\lambda_{\text{макс}} = 568 + 569 + 565$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 7$ нм, $W_{\text{нак}} = 46$ МВт/см²;

ца). Это означает, что до тех пор пока начальный КПД уменьшится в результате фотопревращений на 10%, в среде поглотится 15 КДж/см³ возбуждающего излучения. Этот параметр для раствора PM567 в этаноле составляет 570 Дж/см³ [19], а для BODIPY № 5 в циклогексане 650 Дж/см³. Такое существенное увеличение ресурса работы твердотельной лазерной среды на основе BODIPY № 5 по сравнению с раствором согласуется с литературными данными по PM567 [17] и нашими результатами для других лазерных красителей [12].

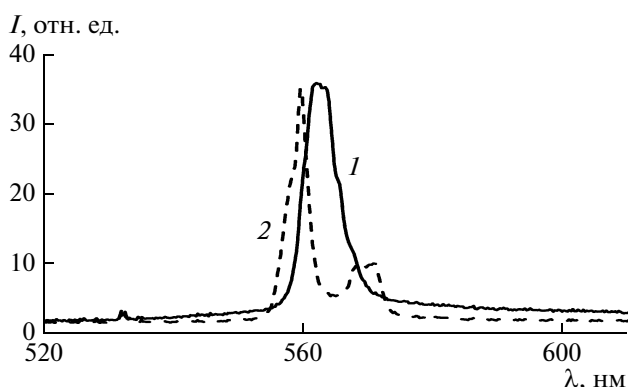


Рис. 3. Спектры генерации BODIPY № 3 в пленке POSS-полимер: 1 – $\lambda_{\text{ген}} = 562$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 6.5$ нм, $W = 16$ МВт/см²; 2 – $\lambda_{\text{ген}} = 559$ ($\Delta\lambda_{1/2} = 4$ нм) + 571 ($\Delta\lambda_{1/2} = 6.5$ нм) нм, $W = 45$ МВт/см².

Это объясняется рекомбинацией промежуточных продуктов в твердых матрицах с возвращением к исходным невозбужденным молекулам и возможностью их дальнейшего участия в генерации вынужденного излучения, что невозможно в изменяющейся сольватной оболочке красителя в растворе, где промежуточные продукты, обладая некоторой длиной свободного пробега, взаимодействуют с растворителем и возбужденным люминофором, вызывая дальнейшие необратимые превращения. Следует отметить, что уменьшение интенсивности накачки от 40 до 10 МВт/см², увеличивая число импульсов генерации до достижения ресурсных характеристик, не увеличивает суммарную поглощенную энергию накачки: $P_{90} = 15$ КДж/см³.

Соединение BODIPY № 3 генерирует в области 560 нм в этаноле, что соответствует генерации однородных сольватов. В полимерной пленке с BODIPY № 3 генерация реализуется как в однородных, так и в неоднородных оптических центрах, формирование которых зависит от структуры соединений и условий возбуждения (рис. 3).

Соединение BODIPY № 4 генерирует излучение в наиболее коротковолновой области и с наибольшим ресурсом среди алкилзамещенных BODIPY при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера (таблица). Необходимы дальнейшие исследования для установления механизма фотопревращений с целью повышения фотоста-

бильности при возбуждении не только второй, но и третьей гармоникой (355 нм). Следует заметить, что возбуждение BODIPY № 4 третьей гармоникой ускоряет фотопревращения (таблица), что связано с увеличением интерконверсии и выхода триплетов в высоковозбужденных состояниях, как показано выше.

Тетрафенилпроизводный BODIPY № 6 генерирует излучение в наиболее длинноволновой (600–612 нм) области спектра среди изучаемых BODIPY как в этаноле, так и в циклогексане практически в максимуме полосы флуоресценции. При этом благодаря большому стоксову сдвигу (таблица) реабсорбции почти не наблюдается. В POSS-полимерной пленке, окрашенной BODIPY № 6, тоже генерируется излучение, при этом форма спектра генерации зависит от толщины пленки и интенсивности возбуждения (рис. 4), что также связано с возбуждением неоднородных оптических центров, которые сформированы в твердотельной матрице. Невысокие КПД преобразования накачки для этого соединения при высоком квантовом выходе флуоресценции (таблица) могут быть связаны с наведенным поглощением из возбужденных состояний в области генерации, что необходимо изучить на следующем этапе.

Соединение BODIPY № 8 генерирует излучение в циклогексане, где имеет высокий квантовый выход флуоресценции (таблица), и в POSS-полимере. В этаноле генерация отсутствует из-за эффективных процессов тушения, обсуждаемых выше. В пленке ТЭОС + ВТЭОС поглощает и флуоресцирует нейтральный комплекс, но генерация также отсутствует из-за слабого поглощения накачки в тонкой пленке.

Накачка 355 нм. Соединения BODIPY № 1, № 2, № 7 не поглощают излучение с $\lambda = 352$ нм, поэтому возбуждались только излучением третьей гармоники (355 нм). Как видно из таблицы, наиболее коротковолновым лазерным красителем из изученных BODIPY является пропаргил-аминопроизводный BODIPY № 7 – в этилацетате $\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}} = 476$ нм и смещается на 1.5 нм в длинноволновую сторону при увеличении интенсивности возбуждения до 70 МВт/см² (рис. 5а). Эффективность генерации в оптимальных условиях достигает 38% при плотности мощности накачки 10 МВт/см², что превышает значение, полученное в [7, 15]. Это соединение генерирует и в тонкой пленке при существенном длинноволновом смещении спектра, при этом генерация наблюдается в максимуме флуоресценции и зависит от условий возбуждения (интенсивность возбуждения, толщина пленки) (таблица, рис. 5б). Фотостабильность и ресурсные характеристики

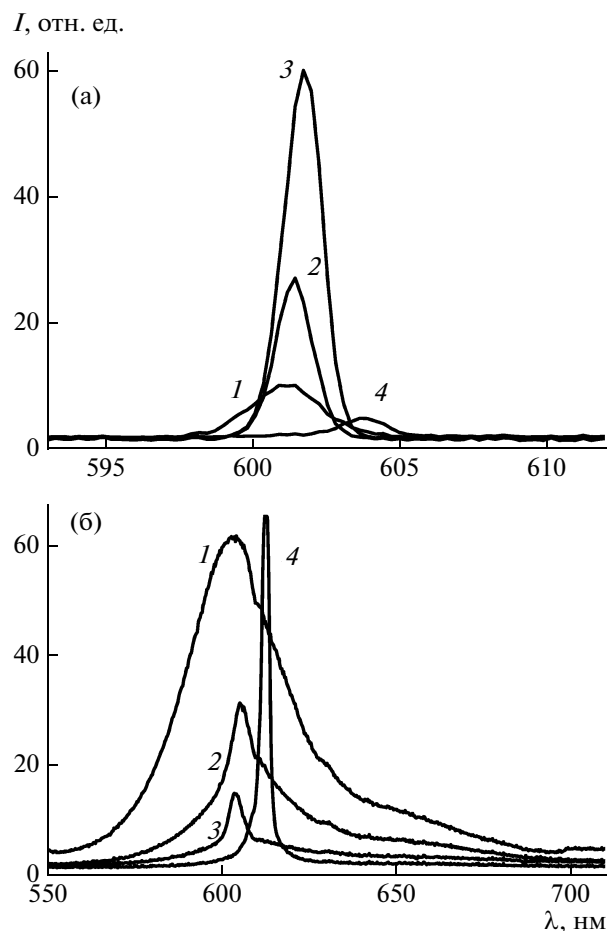


Рис. 4. а – спектры генерации раствора BODIPY № 6 в этаноле (5×10^{-4} М) (1–3) и в циклогексане (2×10^{-4}) (4): $W = 1.7$ (1), 10 (2, 4), 40 МВт/см² (3); $\lambda_{\text{макс}} = 601.5$ (1, 2), 601.8 (3), 604 нм (4). $\Delta\lambda_{1/2} = 3$ (1, 4), 1.6 (2), 1 нм (3). б – спектры излучения BODIPY № 6 в пленке POSS-полимер разной толщины при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера: $W = 16$ (1), 40 МВт/см² (2–4). Толщина пленки: 1 (1), 2 (2), 3 слоя (3, 4). $\lambda_{\text{изл}}^{\text{макс}} = 600$ (1), 605.5 (2), 604 (3), 612.5 нм (4). $\Delta\lambda_{1/2} = 34$ (1), 18 (2), 4.5 (3), 2 нм (4).

BODIPY № 7 при возбуждении третьей гармоникой (355 нм) существенно ниже, чем для алкилпроизводных BODIPY, возбуждаемых второй гармоникой (рис. 5а (вставка), таблица). Требуются дальнейшие исследования фотостабильности этого соединения с целью уменьшения фотопревращений. Предварительные результаты показывают, что в спектре поглощения облученных растворов возникает поглощение с длинноволнового края полосы поглощения S_0-S_1 (480–540 нм), а генерация смещается в процессе определения ресурса работы в длинноволновую сторону (рис. 5а).

Соединения BODIPY № 1 и № 2 также генерируют вынужденное излучение в области 535–

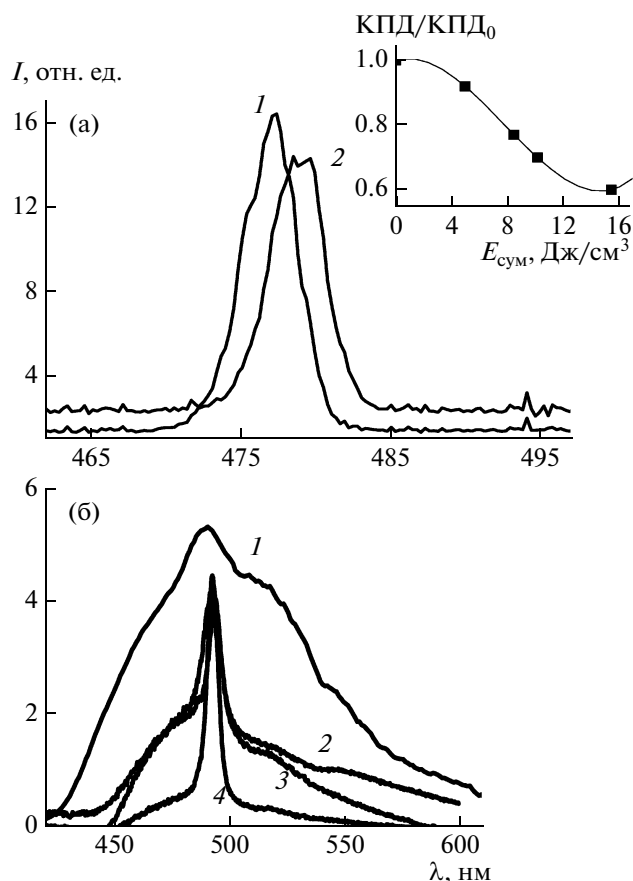


Рис. 5. а – спектр генерации BODIPY № 7 в этилацетате, $C = 5 \times 10^{-3}$ М: 1 – до облучения, $\lambda_{\text{макс}} = 477.4$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 4.4$ нм, $W_{\text{нак}} = 10$ МВт/см², 2 – после облучения третьей гармоникой (355 нм, $E_{\text{погл}} = 15.5$ Дж/см³, $W = 10$ МВт/см²), $\lambda_{\text{макс}} = 479.5$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 4.4$ нм, $W_{\text{нак}} = 10$ МВт/см². На вставке – уменьшение КПД генерации BODIPY № 7 в зависимости от поглощенной энергии накачки (355 нм). б – спектры флуоресценции (1) ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 87$ нм) и генерации (2–4) пленки POSS-полимер, окрашенной BODIPY № 7, при возбуждении третьей гармоникой Nd:YAG-лазера: $\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}} = 493$ нм, $W = 20$ (2), 30 МВт/см² (3, 4); толщина пленки – 2 (1–3), 3 слоя (4); $\Delta\lambda_{1/2} = 18$ (2), 15 (3), 6 нм (4).

545 нм при возбуждении третьей гармоникой неодимового лазера (таблица, рис. 6). При этом их фотостабильность (особенно BODIPY № 1) существенно выше по сравнению с BODIPY № 7, несмотря на то, что они возбуждаются в S_2 -состояние (таблица). Как показано в [18], для BODIPY с атомом водорода в *мезо*-положении, к которым относятся оба эти соединения, также возможно повышение интерконверсии в высоковозбужденных состояниях. Однако в этом случае проявление “петли”, т.е. возврат в синглетный канал с последующим участием во флуоресценции, более

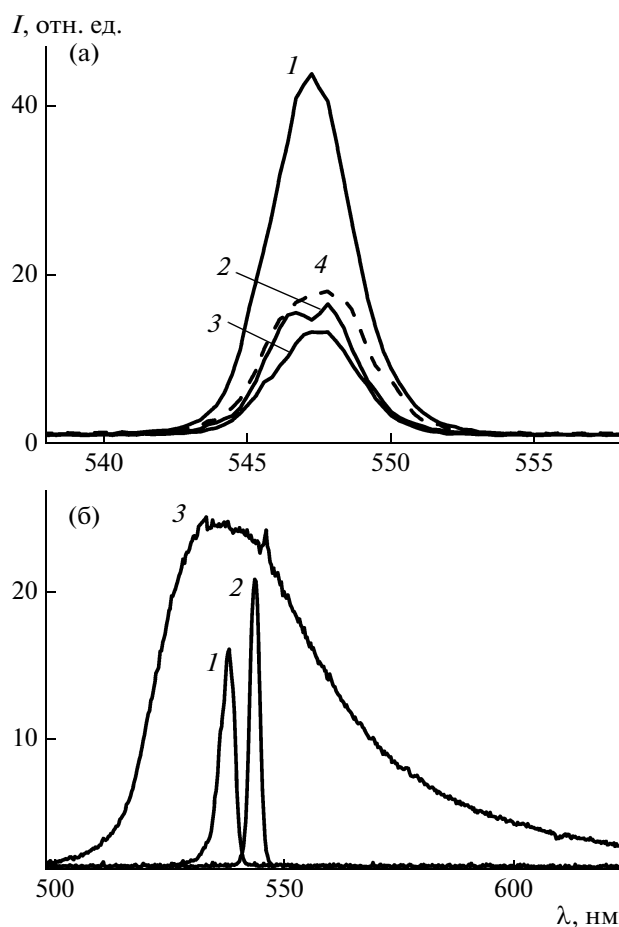


Рис. 6. а – спектры генерации BODIPY № 1 в этаноле (10^{-3} М) до облучения (1–3), $W_{\text{нак}} = 8$ (1), 15 (2), 70 МВт/см² (3) и после облучения третьей гармоникой Nd:YAG-лазера ($E_{\text{сум}} = 115$ Дж/см³, $W = 10$ МВт/см²) (4). б – спектры излучения BODIPY № 2 при возбуждении третьей гармоникой Nd:YAG-лазера (355 нм) в этаноле (1, $\lambda_{\text{макс}} = 538$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 4.4$ нм), в циклогексане (2, $\lambda_{\text{макс}} = 543.8$ нм, $\Delta\lambda_{1/2} = 2.7$ нм), в ТЭОС + 50% ВТЭОС матрице (3). $W_{\text{нак}} = 10$ МВт/см².

вероятно по сравнению с BODIPY № 4. Судя по величине скоростных констант, приведенных в [18] для BODIPY без заместителя в *мезо*-положении, возвращение из состояния T_2 в состояние S_1 наблюдается для 76% молекул, и только 24% дезактивируются через состояние T_1 , что находится в пределах погрешности измерений эффективности флуоресценции. При этом квантовый выход фотопревращений под УФ облучением (355 нм) близок к выходу фотопревращений BODIPY № 3 и № 4 при облучении на 532 нм (таблица), поскольку канал заселения фотореактивных триплетов через высоковозбужденные состояния в этом случае менее эффективен по сравнению с BODIPY, замещенными в *мезо*-положении.

Следует отметить, что BODIPY № 2 в матрице ТЭОС + ВТЭОС очень интенсивно флуоресцирует с длинноволновым смещением максимума относительно растворов, характерным для всех твердотельных образцов с BODIPY (таблица), однако генерация при накачке третьей гармоникой Nd:YAG-лазера не получена (рис. 6б). Причем, отсутствие генерации сопровождается образованием на месте возбуждения твердотельной матрицы, окрашенной BODIPY № 2 в желтый цвет, образованием следа красного цвета, практически после 3–5 импульсов возбуждения в одно место. Это свидетельствует о процессах фотопревращения BODIPY № 2 в таких матрицах и требует дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены спектрально-люминесцентные свойства, определены квантовые выходы флуоресценции и фотохимических превращений, а также генерационные характеристики (спектры генерации, КПД преобразования накачки, ресурс работы) в зависимости от параметров возбуждения (интенсивность и длина волны возбуждения), растворителя, структуры и размерных характеристик окрашенных твердотельных образцов для восьми новых синтезированных в данной работе BODIPY-комплексов. Установлена и проанализирована связь полученных характеристик с молекулярной структурой и свойствами растворителя и его фазового состояния (жидкий, твердый).

Полученные результаты указывают на возможность создания как активных сред перестраиваемых лазеров в области 470–620 нм, так и других оптических устройств с помощью различных производных BODIPY, показывающих отличные люминесцентные характеристики (таблица). Как показывают приведенные результаты, для практического использования исследованных BODIPY в качестве жидкостных и твердотельных активных сред необходимо изучение механизма фотопревращений с целью повышения фотостабильности. Результаты, приведенные на рисунках, показывают, что параметры генерируемого излучения ($\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}}$, $\Delta\lambda_{1/2}$, КПД генерации и ресурс работы), особенно для твердотельных образцов, существенно изменяются в зависимости от условий возбуждения ($\lambda_{\text{нак}}$, $W_{\text{нак}}$), размеров и состава твердотельной матрицы. Отсюда следует, что для получения вынужденного излучения с определенными характеристиками необходимо выбирать структуру BODIPY и оптимальные условия возбуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-90008-Бел_а) и гранта президента РФ (НШ-512.2012.2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shankarling G.S., Jarag K.L. // RESONANCE. 2010. September. P. 804–818.
2. Haugland R.P. Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals. Eugene, OR: Molecular Probes, 1996.
3. Benstead M., Mehl G.H., Boyle R.W. // Tetrahedron. 2011. DOI: 10.1016/j.tet.2011.03.028.
4. Loudet A., Burgess K. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4891–4932.
5. Costela A., Garcia-Morena I., Gomez C., Sastre R., Amat-Guerri F., Liras M., Lopez-Arbeloa F., Banuelos Prieto J., Lopez-Arbeloa I. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 7736–7742.
6. Teets Thomas S., Partyka David V., Updegraff James B. III, Gray Thomas G. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 7. P. 2338.
7. Gomez-Duran C.F.A., Garcia-Moreno I., Costela A., Martin V., Sastre R., Banuelos J., Lopez-Arbeloa F., Lopez-Arbeloa I., Pena-Cabrera E. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 5103–5105.
8. Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В., Пашанова Н.А., Лебедева Н.Ш., Букушина Г.Б. // ЖОХ. 1999. Т. 69. В. 12. С. 2040.
9. Березин М.Б., Семейкин А.С., Ютанова С.Л., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Выюгин А.И. // ЖОХ. 2012. Т. 82. В. 7. С. 1189.
10. Ютанова С.Л., Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Выюгин А.И. // ЖОХ. 2013. Т. 83. В. 3. С. 492–498.
11. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Орловская О.О., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Антина Е.В., Ютанова С.Л., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Антина Л.А., Семейкин А.С. // ХВЭ. 2012. Т. 46. № 6. С. 464–475.
12. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Манекина Ю.А., Тельминов Е.Н., Арабей С.М., Павич Т.А., Соловьев К.Н. // Квант. электрон. 2007. Т. 37. № 8. С. 760–765.
13. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Солодова Т.А., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Семенишин Н.Н., Коровин Ю.В. // Известия ТПУ. 2011. Т. 318. № 3. С. 112–115.
14. Kee H.L., Noll B.C., Bocian D.F., Scheidt W.R., Birge R.R., Lyndsey J.S., Holten D. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 20433–20443.
15. Banuelos J., Martin V., Gomez-Duran C.F.A., Cordoba I.J.A., Pena-Cabrera E., Garcia-Moreno I., Costela A., Perez-Ojeda M.E., Arbeloa T., Lopez-Arbeloa I. // Chem. Eur. J. 2011. DOI: 10.1002/chem.201003689

16. *Chen Y., Wan L., Zhang D., Bian Y., Jiang J.* // *Photochemical and Photobiol. Sci.* 2011. V. 10. P. 1030–1038.
17. *Costela A., Garcia Morena I., Cerdan L., Martin V., Garcia O., Sastre R.* // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. DOI: 10.1002/adma200900799.
18. *Синельников А.Н., Артюхов В.Я., Аксенова Ю.В., Кузнецова Р.Т.* // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 113. № 3. С. 325–332.
19. *Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Тельминов Е.Н., Самсонова Л.Г., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Анти-на Е.В., Ютанова С.Л., Березин М.Б., Гусева Г.Б.* // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 112. № 5. С. 811–819.