

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Аксенова Юлия Викторовна

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДИФТОРБОРАТОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА В ОСНОВНОМ И
ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Томск – 2015

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение..... | 4 |
| 1 Обзор литературных данных в области исследования дипирролилметеновых соединений..... | 15 |
| 1.1 Химия дипирролилметеновых соединений и их аналогов..... | 15 |
| 1.1.1 Общие сведения о дипирролилметенах..... | 15 |
| 1.1.2 Особенности синтеза дипирролилметеновых соединений..... | 19 |
| 1.1.3 Физико-химические свойства дипирролилметенов..... | 24 |
| 1.2 Практическое применение производных дипирролилметенов..... | 32 |
| 1.2.1 Применение в лазерной технике..... | 32 |
| 1.2.2 Сенсоры на основе органических красителей..... | 37 |
| 1.2.3 Органические светоизлучающие диоды..... | 42 |
| 1.2.4. Применение в биологии и медицине..... | 46 |
| 1.3 Заключение по главе 1..... | 50 |
| 2 Объекты и методы исследования..... | 51 |
| 2.1 Объекты исследования..... | 51 |
| 2.2 Методика изготовления полимерных матриц на основе BODIPY..... | 52 |
| 2.3 Методы исследования..... | 55 |
| 2.3.1 Измерение спектрально-люминесцентных характеристик..... | 55 |
| 2.3.2 Измерение свойств возбужденных состояний..... | 59 |
| 2.3.3 Измерение лазерных, фотохимических и нелинейно-оптических характеристик..... | 60 |
| 2.3.4 Измерение сенсорных свойств..... | 63 |
| 2.4 Аналитическая обработка результатов..... | 65 |
| 2.4.1 Спектрально-люминесцентные характеристики..... | 65 |
| 2.4.2 Характеристики возбужденных состояний..... | 67 |
| 2.4.3 Лазерные характеристики..... | 73 |

| | |
|--|-----|
| 2.4.4 Характеристика устойчивости молекулярных комплексов в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденном состояниях | 76 |
| 2.4.5 Сенсорные характеристики | 78 |
| 3 Результаты и их обсуждения..... | 80 |
| 3.1 Спектрально-люминесцентные свойства..... | 80 |
| 3.2 Свойства возбужденных состояний | 91 |
| 3.3 Генерационные свойства растворов и твердотельных образцов | 102 |
| 3.4 Исследование стабильности борфторидных комплексов дипирролилметенов | 112 |
| 3.5. Сенсорные свойства | 125 |
| Заключение | 129 |
| Список литературы | 132 |

Введение

Актуальность исследования. Дипирролилметены (дипиррометены, дипиррины) являются простейшими представителями хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой. На сегодняшний день изучение соединений данного класса является одним из успешно развивающихся направлений современной химии. Повышенный интерес к комплексам дипирролилметенов тесно связан с их широким распространением во многих отраслях науки, техники и медицины [1,2,3]. Наиболее перспективными представителями данного семейства являются борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY). Обладая оптимальными для флуорофоров характеристиками (высокий квантовый выход флуоресценции, хорошая стабильность при облучении) они успешно зарекомендовали себя в качестве эффективных лазерных красителей. Активно обсуждаются возможности применения дипирролилметенов в качестве флуоресцентных «меток» для визуализации в живом организме органов и новообразований, что позволит оценить активность протекающих в них биологических процессов [4,5]. Кроме того, бурное развитие мощной лазерной техники в последнее десятилетие и широкое ее внедрение в различные сферы человеческой деятельности приводит к необходимости создания устройств для динамической защиты органов зрения и сенсоров оптического излучения. Использование ограничителей лазерного излучения – лимитеров – на основе дипирролилметенов является одним из путей решения данной задачи [1,6].

Для успешного применения комплексов дипирролилметенов необходимо систематическое исследование фотохимических и фотофизических свойств и установление их зависимости от строения изучаемых флуорофоров. Кроме того, для практического использования красителей необходимы представления об особенностях их поведения в различных растворителях, в том числе в присутствии кислот или щелочей. Исследование стабильности люминофоров как в основном, так и в возбужденном состояниях тесно связано с возможностью их практического применения. Таким образом, фундаментальное изучение связи

физико-химических свойств со структурой борфторидных комплексов дипирролилметенов в зависимости от межмолекулярных взаимодействий с сольватной оболочкой позволит выявить наиболее перспективные среды для практического использования и создания различных оптических устройств на их основе.

Согласно анализу литературы, посвященной химии дипирролилметенов, в настоящее время существенное внимание уделяется синтезу новых, более эффективных комплексов, в то время как исследованиям по изучению взаимосвязи их структуры и свойств уделяется меньше внимания. В связи с этим **целью диссертационной работы** являлось изучение физико-химических свойств ряда новых борфторидных комплексов дипирролилметенов в основном и электронно-возбужденном состояниях в зависимости от структуры, межмолекулярных взаимодействий в сольватной оболочке для установления функциональных закономерностей, что укажет направление оптимального их использования в различных устройствах.

Для реализации намеченной цели решались следующие задачи:

1. Изучение спектрально-люминесцентных свойств ряда новых борфторидных комплексов дипирролилметенов различного строения в жидких и замороженных (77К) растворах и твердотельных образцах (матрицы и пленки) различного состава в условиях присутствия кислорода воздуха и при деаэрировании образцов.
2. Измерение спектральных параметров и определение времен жизни комплексов дипирролилметенов в возбужденных состояниях.
3. Исследование генерационных характеристик и фотостабильности изучаемых комплексов при возбуждении лазерным излучением в зависимости от его параметров и межмолекулярных взаимодействий в растворах и твердых матрицах.
4. Определение количественных характеристик устойчивости ряда борфторидных комплексов дипирролилметенов в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденном состояниях.

5. Исследование возможности использования твердотельных матриц с внедренными борфторидными комплексами дипирролилметенов в качестве оптических сенсорных систем для определения кислорода в газовых смесях.

Объектами исследования служили мооядерные борфторидные комплексы дипирролилметенов различного строения, а также биядерный бис-дипирролилметеновый комплекс (всего 12 соединений различного строения).

Предметом исследования являлись спектрально-люминесцентные, генерационные, фотохимические и сенсорные свойства комплексов дипирролилметенов. Наряду с этим изучены характеристики стабильности комплексов в протонодонорных средах в зависимости от строения соединений в основном и возбужденном состояниях.

Основными методами исследования являлись электронная и люминесцентная спектроскопия, с помощью которых измерены спектры поглощения и люминесценции исследуемых комплексов в жидких и замороженных растворах. Сенсорные характеристики изучены при измерении интенсивности фосфоресценции в зависимости от концентрации кислорода в газовой смеси, в которую помещаются твердотельные матрицы, окрашенные галогенпроизводными BODIPY. Кроме того, изучение свойств триплетных состояний проводилось методом наносекундного импульсного фотолиза при комнатной температуре. Исследование генерационных характеристик и фотостабильности выполнено с использованием лазерных источников возбуждения с длинами волн 532 нм и 355 нм.

Научная новизна.

- Впервые систематически изучены спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические свойства 12 новых ранее неисследованных BODIPY-комплексов; установлена связь свойств со структурой соединений, природой, фазовым состоянием растворителя и параметрами возбуждающего излучения.

- На основе исследований характеристик возбужденных состояний галоген- тетрафенил- и аза-производных BODIPY-комплексов установлена

корреляция выходов люминесценции и времен жизни: чем выше выход флуоресценции, тем больше ее время жизни и тем меньше выход фосфоресценции. Впервые определены квантовые выходы триплетов и константы тушения триплетов растворенным кислородом, установлено, что выходы в триплеты для галоген-производных в 50 раз, а константы тушения кислородом T-состояний в 2.5 раза выше, чем для тетрафенил- и аза-производных, что перспективно для использования тетрафенил-производных для лазерных, а галоген-BODIPY в качестве сенсорных сред на кислород.

- Впервые предложено использование твердотельных матриц, окрашенных галогенпроизводными BODIPY, в качестве сенсорных систем для оптического определения кислорода в газовых смесях при комнатной температуре.

- Получена и объяснена зависимость эффективности флуоресценции неплоского биядерного комплекса (BODIPY12) в этаноле от температуры, обусловленная изменением эффективности безызлучательных процессов при направленных специфических межмолекулярных взаимодействиях в сольватной оболочке неплоского возбужденного комплекса. Этот эффект перспективен для создания температурного датчика на область 80-250К.

- Показано, что стабильность BODIPY-комплексов в протонодонорных средах зависит от протоноакцепторных свойств комплексообразующего центра и определяется значением $-\lg[\text{HCl}]$, при котором разрушение комплекса и образование протонированного лиганда осуществляется на 50%. Установлено, что электроноакцепторные заместители в β -положениях BODIPY-комплексов повышают, а электронодонорные уменьшают устойчивость комплекса к распаду в протонодонорных растворителях за счет индукционного эффекта, увеличивающего электронную плотность на комплексообразующем центре при электронодонорных заместителях (повышение протоноакцепторной способности комплексообразователя), и уменьшающего – в случае электроноакцепторного замещения (понижение протоноакцепторной способности).

Практическая значимость результатов работы. Полученные результаты по исследованию генерационных и фотохимических характеристик указывают на возможность создания не только активных сред перестраиваемых лазеров с высоким КПД генерации в области 470-620 нм и ресурсом работы, но и других оптических устройств на основе борфторидов дипирролилметенов.

Представлены способы улучшения излучательных характеристик и фотостабильности для некоторых представленных комплексов дипирролилметенов. Показано, что добавление в раствор диазобициклооктана (DABCO) уменьшает квантовый выход фотопревращений, т.е. увеличивает фотостабильность соединений при лазерном облучении, что особенно важно для практического использования подобных систем.

Результаты по изучению зависимости пропускания этанольным раствором комплекса BODIPY12 лазерного излучения от его плотности мощности могут быть использованы в нелинейной оптике для создания ограничителей мощного импульсного излучения в ультрафиолетовой (355 нм) области спектра.

Данные, полученные при исследовании долгоживущего излучения в твердотельных матрицах на основе галогензамещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов, демонстрируют возможность создания оптического сенсора на кислород, что может с успехом применяться в химии, биологии, экологии и медицине.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Низкая эффективность флуоресценции BODIPY12 в этаноле по сравнению с растворами в неполярном циклогексане связана с безызлучательными процессами в подвижной сольватной оболочке специфического растворителя (этанол) вследствие изменения геометрии и распределения электронной плотности неплоского биядерного комплекса при возбуждении.

2. Выходы флуоресценции мезо-фенил (BODIPY9), тетрафенил- (BODIPY10) и мезо-аза-тетрафенил-производного (BODIPY11) уменьшаются при возбуждении в УФ-области по сравнению с возбуждением в S_0-S_1 полосе из-за

включения каналов интеркомбинационной S_n-T_m конверсии между высоковозбужденными состояниями разной природы и мультиплетности, локализованными на мезо-азоте и фенильных циклах.

3. Стабильность изученного ряда BODIPY-комплексов в возбужденном состоянии увеличивается из-за уменьшения эффективности протонирования комплексообразующего центра при возбуждении, что обуславливает их повышенную фотостабильность в протонодонорных средах.

4. Фосфоресценция галогенпроизводных BODIPY тушится кислородом, что перспективно для создания оптических сенсоров на кислород.

Апробация работы. Результаты исследований, представленные в диссертации опубликованы в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций, и в библиографические базы Web of Science и Scopus, докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах: X, XI, XII Международной конференции «Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул» (AMPL) (Томск, 2011, 2013, 2015), XI Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-11) (Одесса, 2011), 17,18, 21 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург-2011, Красноярск-2012, Омск-2015), VIII, IX, X, XI, XII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015), XXIII, XXVI, XXVII Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2011, 2014, 2015), XI, XII, XV, XVI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2010, 2011, 2014, 2015), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки (Казань, 2011), 3rd

International scientific technical conference for young scientists «Luminescent processes in condensed state of matter» (LUMCOS) (Харьков, 2013), Молодежной конкурс-конференции «Фотоника и оптические технологии» (Новосибирск, 2012, 2014), XXV IUPAC Symposium on photochemistry (Бордо, 2014), XII Всероссийской молодежной Самарской конкурс-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (Самара, 2014), International conference on advances in materials (ICAM 2014) (Шанхай, 2014), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015), 15th International congress of quantum chemistry (ICQC) (Пекин, 2015), 21st International symposium on the photochemistry and photophysics of coordination compounds (ISPPCC) (Краков, 2015).

Работа выполнялась в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г. госконтракты № П1128, № П565, № 02.740.11.0253, № 02.740.11.0444, № 07.514.11.4057; грантов Президента РФ НШ 4297.2010.2, 512.2012.2, 1305.2014.2; грантов РФФИ № 12-02-90008-Бел_а, 14-03-90011-Бел_а, 14-03-31023-мол_а, 14-33-50261-мол_нр.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертации получены лично автором, либо при непосредственном его участии. Совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. профессором Кузнецовой была поставлена научная задача, проведено обсуждение и подготовка публикаций полученных результатов работы.

Синтез представленных борфторидных комплексов дипирролилметенов проведен в Институте химии растворов РАН (г. Иваново) кхн Гусевой Г.Б., кхн Дудиной Н.А., н.с. Ютановой С.Л. с соблюдением всех методов контроля чистоты соединений под руководством д.х.н. М.Б. Березина, д.х.н. Е.В. Антиной, д.х.н. А.С. Семейкина.

Синтез объемных полимерных ПММА и модифицированных П(ММА+8ММА-POSS) матриц, окрашенных BODIPY4 и BODIPY9, а также

приготовление лазерных элементов на их основе выполнены с участием снс Солодовой Т.А., причем 90% экспериментальных работ выполнено автором.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного высокоточного оборудования и аппаратуры для регистрации спектроскопических, кинетических и лазерных характеристик, многократной воспроизводимостью полученных результатов в пределах погрешности, их согласием с данными других авторов для аналогичных дипиррометеновых комплексов, указанных в литературе.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ в зарубежных и российских журналах, из них 12 статей в журналах, включенных в список ВАК и цитируемых Web of Science и Scopus. Кроме того, опубликовано 10 материалов и трудов международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 150 страницах, включает введение, три главы, заключение, список литературы, содержащий 156 наименований, содержит 66 рисунков и 11 таблиц.

Основное содержание диссертационной работы.

Во **введении** обсуждается актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приводятся основные защищаемые положения, отмечается вклад автора, связь с плановыми работами, указывается достоверность результатов и апробация работы.

В первой главе проводится обзор литературных данных, посвященный детальному рассмотрению эволюции химии дипирролилметеновых соединений. В разделе 1.1 изложены основные методы получения комплексов дипирролилметенов, а также современные представления об их строении и физико-химических свойствах. В разделе 1.2 отмечены возможности практического использования дипирролилметеновых комплексов в различных областях науки, медицины и техники. Проведен анализ изученных литературных данных, выявлены современные направления и перспективы практического применения борфторидных комплексов дипирролилметенов.

Вторая глава включает описание объектов и методов исследования. В параграфе 2.1 обоснован выбор объектов исследования, приведены структурные формулы изученных борфторидных комплексов дипирролилметенов и их обозначения. В параграфе 2.2 приведены методики изготовления твердотельных полимерных объектов (матриц и пленок) на основе дипирролилметеновых комплексов. Параграфы 2.3 и 2.4 посвящены подробному описанию методов и оборудования экспериментального исследования комплексов, а также аналитической обработке полученных результатов.

В третьей главе в разделе 3.1 представлены результаты изучения спектрально-люминесцентных свойств исследуемых комплексов. Установлено, что введение различных заместителей влияет на проявляемые свойства. Растворы алкилзамещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов обладают высокоэффективной флуоресценцией при возбуждении в основную полосу поглощения. Введение атомов галогенов в структуру дипирролилметенового комплекса значительно снижает квантовый выход флуоресценции в результате увеличением безызлучательных интеркомбинационных процессов в возбужденном состоянии по механизму «тяжелого» атома. Для замороженных растворов (77К) для данных комплексов в недеаэрированном этаноле обнаружена фосфоресценция и замедленная флуоресценция (ЗФ). Совпадение спектра возбуждения фосфоресценции со спектром поглощения галогензамещенных комплексов BODIPY подтверждает принадлежность фосфоресценции к соответствующим BODIPY.

Введение различных заместителей в мезо-положение, либо увеличение числа фенильных циклов в структуре дипирролилметеновых комплексов приводит к существенному изменению положения максимумов поглощения и флуоресценции. Следует отметить, что для фенилсодержащих комплексов отмечена зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения. При возбуждении в коротковолновую полосу, отвечающую S_0 - S_2 поглощению, квантовый выход флуоресценции существенно уменьшается по сравнению с возбуждением в длинноволновой полосе, что предполагает

увеличение вероятности других процессов деградации энергии при таком возбуждении. Отмечены особенности замещение метинового мезо-спейсера на атом азота в структуре дипирролилметенового комплекса, что уменьшает эффективность флуоресценции и приводит к появлению долгоживущего излучения для данного соединения. Эти особенности связаны с участием в дезактивации энергии возбуждения состояний пπ-типа, локализованных на мезо-азоте.

В разделе 3.2 приведены результаты исследования свойств возбужденных состояний. Для галоген- и тетрафенилзамещенных комплексов были определены времена жизни флуоресцентных состояний. Показано, что исследуемые соединения демонстрирует моноэкспоненциальную гибель флуоресценции. Время жизни флуоресценции исследуемых соединений не зависит от наличия кислорода в растворе, что свидетельствует о невысокой константе скорости тушения возбужденных синглетных состояний растворенным кислородом. Кроме того, были получены спектры промежуточного (наведенного) поглощения методом лазерного импульсного фотолиза, которые демонстрируют наблюдаемые максимумы поглощения в области 400-440 нм и 630-670 нм. При введении в структуру красителя атомов галогенов наблюдается батохромный сдвиг максимумов триплет-триплетного поглощения. Кроме того, введение атомов галогенов увеличивает выход триплетных состояний за счет эффекта «тяжелого атома». Для определения квантовых выходов триплетов и коэффициентов их поглощения для соединений, демонстрирующих низкую эффективность интеркомбинационной конверсии при прямом возбуждении, был использован метод Т-Т переноса энергии с применением дийод-BODIPY в качестве донора триплетной энергии.

В разделе 3.3 представлены результаты изучения генерационных и нелинейно-оптических свойств борфторидных комплексов дипирролилметенов. Полученные данные по генерационным исследованиям алкилзамещенных комплексов BODIPY указывает на возможность создания активных лазерных сред на их основе. Кроме того, представлены результаты изучения спектроскопических

свойств для твердотельных образцов на основе комплексов дипирролилметенов. Выявлена общая закономерность смещения максимумов поглощения и флуоресценции в длинноволновую область относительно растворов.

Раздел 3.4 посвящен исследованию стабильности комплексов BODIPY. Алкилзамещенные BODIPY демонстрируют достаточно высокую фотостабильность при возбуждении 2й гармоникой Nd:YAG-лазера ($\phi_{\text{фот}}$ порядка 10^{-5}). Фотостабильность фенил-и пропаргиламинозамещенных существенно ниже, чем для алкилпроизводных BODIPY. Представлены способы ее повышения путем добавления в раствор диазабициклооктана (DABCO) за счет формирования сольватной оболочки и затруднения фотодиссоциации комплекса, либо уменьшения выхода синглетного кислорода. Также проведены исследования стабильности комплексов в основном и возбужденном состояниях в протонодонорных средах. Установлены особенности протонирования представленных дипирролилметеновых комплексов в зависимости от введенных заместителей. Показано, что электроноакцепторные заместители повышают, а электронодонорные уменьшают устойчивость комплексов.

В разделе 3.5 приведены результаты исследование сенсорных свойств для галогензамещенных комплексов галоген-BODIPY. Как указывалось выше, для данных соединений выявлено наличие фосфоресценции с высокой константой тушения триплетов кислородом. Для изученных твердотельных образцов отмечено изменение интенсивности люминесценции комплексов BODIPY в различных условиях, т.е. тушение фосфоресценции в атмосфере кислорода и ее разгорание в атмосфере аргона.

В заключении содержатся основные результаты и обобщенные выводы по проведенной работе.

1 Обзор литературных данных в области исследования дипирролилметеновых соединений

1.1 Химия дипирролилметеновых соединений и их аналогов

1.1.1 Общие сведения о дипирролилметенах

Главным структурным элементом и генетическим предшественником рассматриваемого семейства соединений является пиррол, строение молекулы и свойства которого определили существование открытых и циклических олигопиррольных систем. Пиррол – ароматический пятичленный азотистый гетероцикл, обладающий слабыми основными свойствами. Он образован четырьмя π -электронами атомов углерода и двумя $2p$ -электронами атома азота. Атом азота «пиррольного» типа существует в sp^2 -гибридном состоянии и образует три σ -связи: две с углеродом, одну с водородом или иным заместителем (рисунок 1.1). Эти связи сформированы за счет гибридных орбиталей, а неподеленная электронная пара занимает негибридную π -орбиталь. Это делает ее способной к сопряжению с π -связями C=C, за счет чего образуется ароматический секстет.

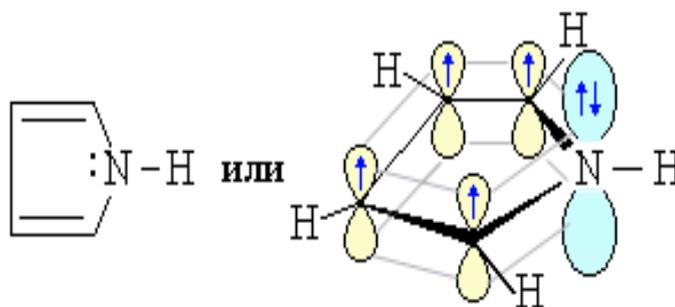


Рисунок 1.1 – Строение молекулы пиррола

При обычных условиях – бесцветная жидкость со сравнительно слабым запахом, несколько напоминающим запах анилина. Пиррол слегка гигроскопичен, немного растворим в воде и легко растворим во многих органических растворителях [7,8].

Индивидуальный пиррол впервые был выделен Ф. Рунге в 1834 г. из каменноугольной смолы, позднее Т. Андерсеном (1857) - в результате сухой

перегонки костной муки. В природе встречаются многочисленные производные пиррола, содержащие пирролидиновое кольцо, как, например, пролин, стахидрин, гигрин, никотин, кокаин и т.д. Главным толчком к исследованию химии пирролов послужили работы, посвященные изучению строения пигмента крови – гемоглобина, а также хлорофилла, пигмента зеленых частей растений, обеспечивающего процессы фотосинтеза. Еще в XIX столетии Берцелиус исследовал действие многих реагентов на кровь. В 1868 г. Гоппе-Зейлер получил кристаллический гемин в больших масштабах для химического исследования. В 1871 г. он впервые приготовил порфирин. Значительный вклад в изучении химии пиррола внес основатель Мюнхенской школы синтетиков Г. Фишер. В своих работах он синтезировал и расщеплял различными способами большие молекулы в надежде понять структуру гемина, билирубина и зеленого пигмента хлорофилла. В процессе работы Фишер и его помощники получили огромное количество новой информации о пиррольных соединениях. В 1930 г. Фишер был награжден Нобелевской премией по химии «за исследования по конструированию гемина и хлорофилла, особенно за синтез гемина», который он провел в 1929 г. [9].

Соединения, молекулы которых построены на основе простого пятичленного пиррольного цикла, образуют весьма разнообразное семейство органических веществ, в котором можно выделить три группы:

- 1) монопирролы, в том числе содержащие конденсированный гетероцикл;
- 2) линейные олигопирролы, наиболее распространенными из которых являются линейные ди- и тетрапирролы;
- 3) макроциклические тетрапирролы - порфирины, фталоцианины и многочисленные производные [10,11].

В данной работе поговорим, прежде всего, о соединениях второй группы, так как они широко распространены в природе. Олигопирролы играют ведущую роль в таких фундаментальных биохимических процессах как фотоморфогенез, фотосинтез, перенос кислорода кровью, клеточное дыхание, антиоксидантная защита и многие другие. Самым ярким представителем линейных олигопирролов

дополнительных обозначений данных соединений. Так, сочетание английских слов «bora» и «dipyromethene» дало аббревиатурное название классу подобных соединений: BODIPY (рисунок 1.3), для обозначения некоторых коммерческих красителей используют сокращение английских слов - dipyromethene с обозначением максимума в спектре испускания раствора соединения после возбуждения лазером [15,16].

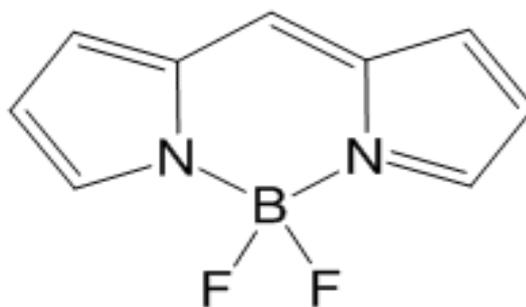


Рисунок 1.3 – Структурная формула борфторидного комплекса дипирролилметена (BODIPY)

Принимая во внимание координационную природу дипирролилметеновых соединений, возможно получение разнообразных структур более сложного строения. Вариации конформационных состояний молекул за счет вращения дипиррольных фрагментов относительно метиленового спейсера создают условия для образования бис(дипирролилметенов) (рисунок 1.4) [17].

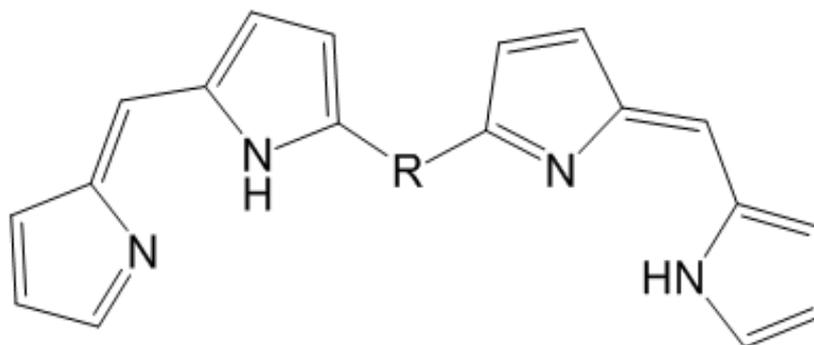


Рисунок 1.4 – Структурная формула бис(дипирролилметена)

К настоящему времени на основе дипирролилметеновых фрагментов, наряду с бис(дипирролилметенами), созданы разнообразные открытые и циклические систем: саппирины, оксапиррины, каликспироллы и другие.

1.1.2 Особенности синтеза дипирролилметеновых соединений

Рассмотрим основные методы синтеза пиррольных соединений, представителей класса олигопирролов, и в частности – дипирролилметенов. Общепринятый метод синтеза пиррольного кольца – термолиз аммонийных солей тетраоксиалкандикарбоновых кислот [7,8]. Например, кислая аммонийная соль слизевой кислоты при нагревании переходит в свободную кислоту, которая затем последовательно дегидратируется, декарбоксилируется и циклизуется при участии аммиака, давая пиррол (схема 1.1).

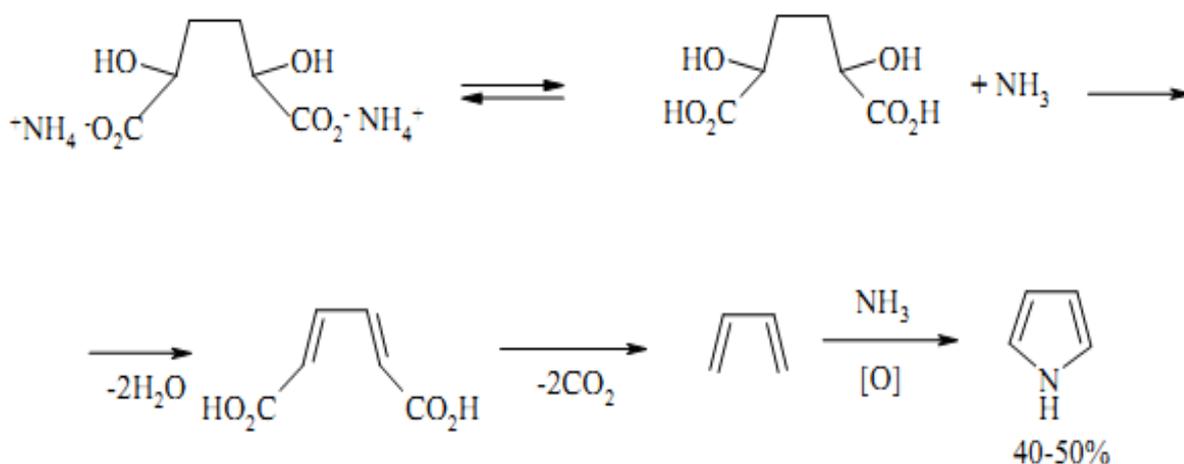


Схема 1.1

Использование в реакциях с 1,4-декарбонильными соединениями аммиака или первичных аминов позволяет получить N-незамещенные или N-алкилпирролы с хорошими выходами (схема 1.2) [18,19].

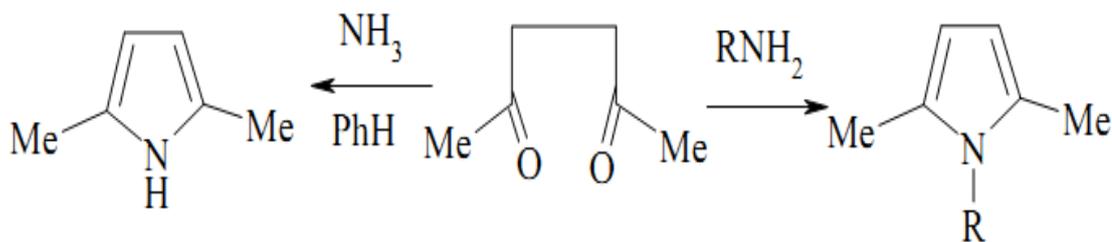


Схема 1.2

В 1936 году Ю.К. Юрьев обнаружил способ получения пиррола из других пятичленных гетеросоединений, фурана и тиофена, в каталитических условиях при высоких температурах (схема 1.3) [8,18].

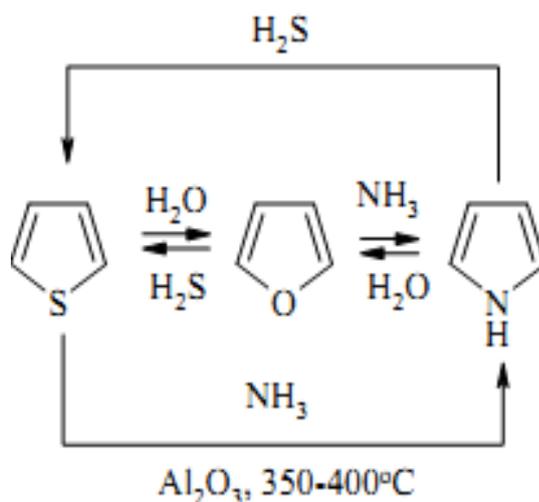


Схема 1.3

Для получения линейных олигопирролов используют общий метод постепенного наращивания пиррольной цепи. Существует несколько методов, различающихся способом введения метиленового спейсера, источником которого является альдегидная группа или метиленовая компонента одного из пирролов [20,21]. При использовании альдегидов получают дипирролилметаны симметричного строения (схема 1.4).

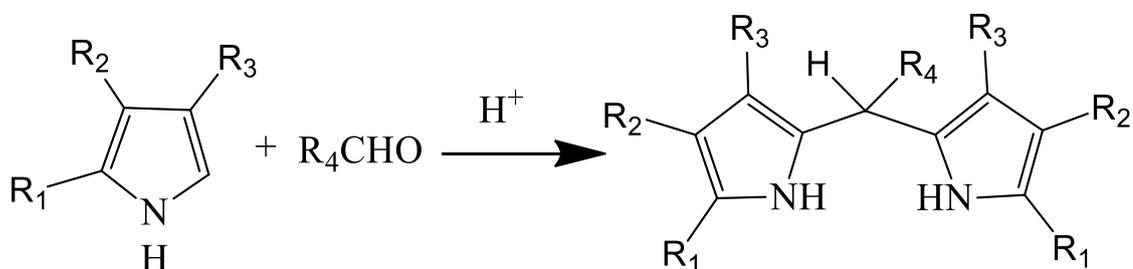


Схема 1.4

Для синтеза симметричных дипирролилметенов используется конденсация α -незамещенных пирролов или пирролов с легко удаляемыми группами с муравьиной кислотой в сильноокислой среде (схема 1.5) [22].

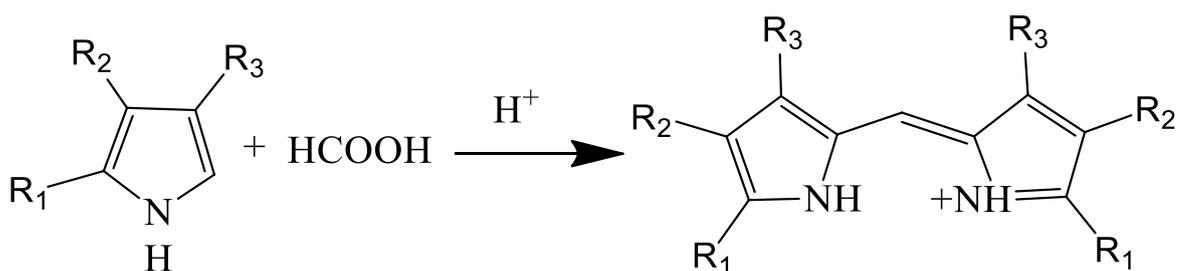


Схема 1.5

Несимметричные дипирролилметены получают конденсацией пирролальдегидов с α -незамещенными пирролами в присутствии кислотных катализаторов. Дипирролилметены можно также получить окислением соответствующих дипирролилметанов. Этот метод широко используется для синтеза мезо-замещенных дипирролилметенов. Во всех реакциях дипирролилметены получают в виде солей с минеральными кислотами, в составе которых соединения более устойчивы, чем свободные основания.

Первые сведения о флуорофорах на основе борфторидных комплексов дипирролилметенов (BODIPY) появились в 1968 году [23]. Основными этапами синтеза борфторидных комплексов дипирролилметенов являются конденсация альдегида с двумя молекулами пиррола, окисление, комплексообразование с трифторидом бора (схема 1.6) [24].

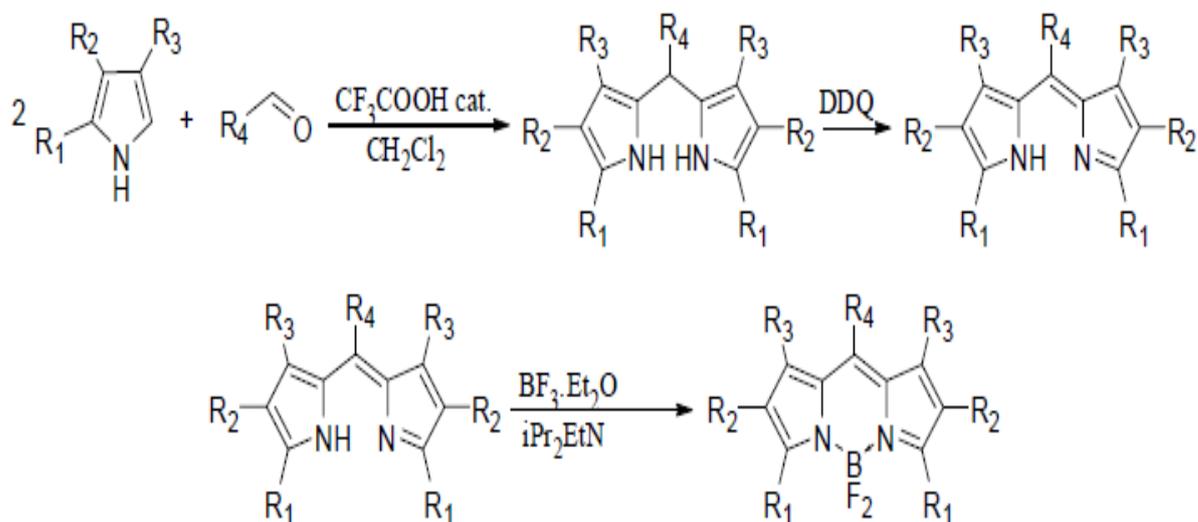


Схема 1.6

Возможен иной способ синтеза, заменив альдегид хлорангидридом. Этот метод позволит исключить возможность образования нежелательных побочных продуктов. Метод требует продолжительного нагревания, но выход реакции в целом значительно выше (схема 1.7) [25].

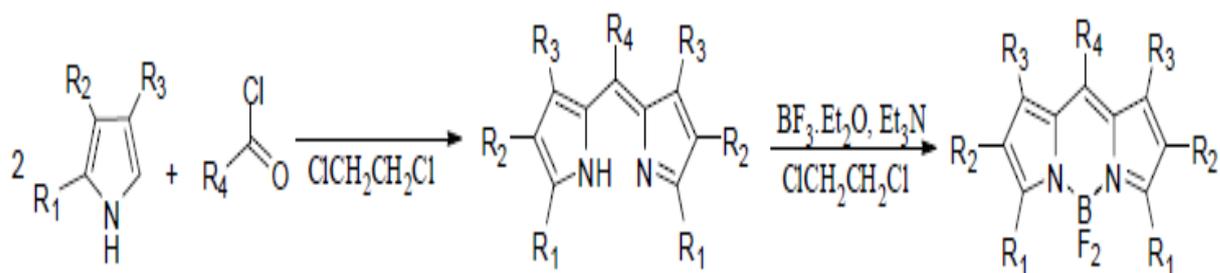


Схема 1.7

Реакцией конденсации криптопиррола с мезитиальдегидом возможно получение производного BODIPY с выходом 70%. Однако фотофизические свойства данного соединения не вполне удовлетворительны (схема 1.8) [26].

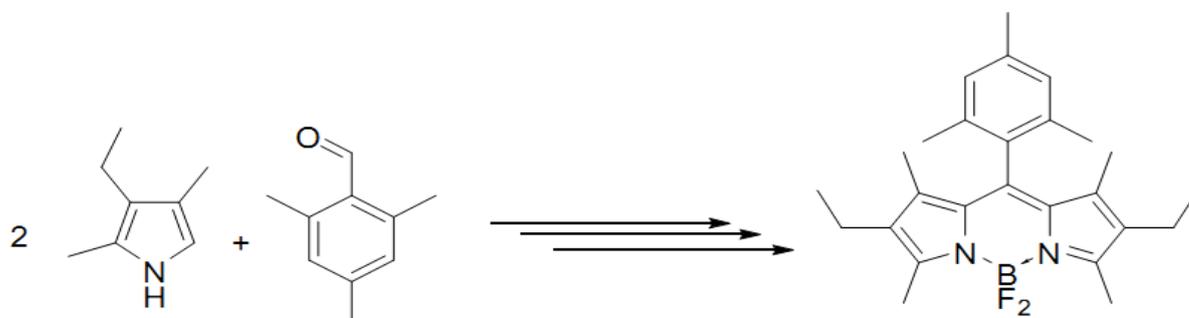


Схема 1.8

Возможен синтез пирролов с более объемными заместителями по реакции Трофимова (конденсация оксимов с ацетиленом в сверхосновной среде). Эта реакция позволяет получать неорганический ряд пирролов из оксимов ацильных производных и ацетилена. С использованием реакции Трофимова получены новые пространственно затрудненные производные BODIPY (схема 1.9) [26].

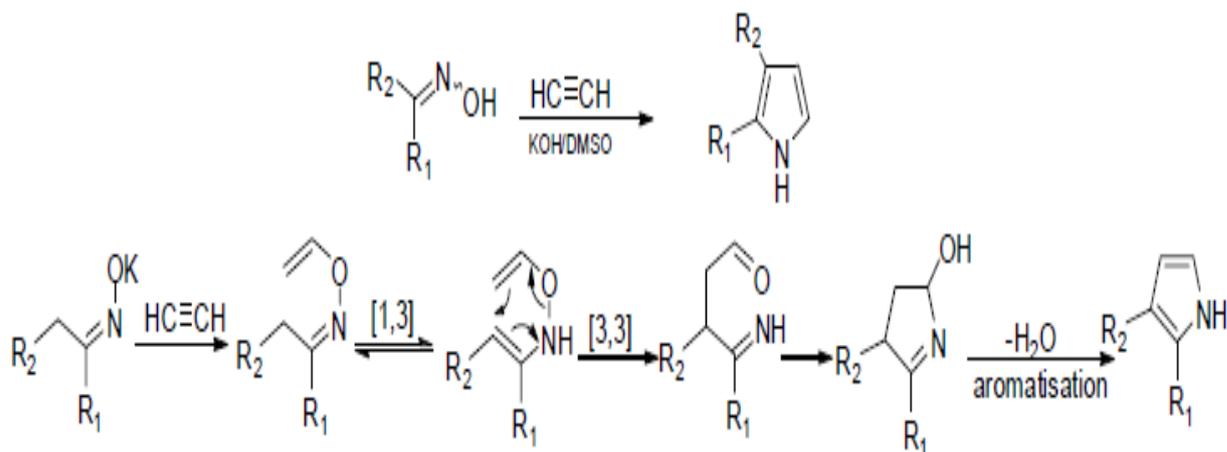


Схема 1.9

На сегодняшний день ведутся разработки новых вариантов синтеза BODIPY с более объемными заместителями (схема 1.10) [27,28]. Так несколько лет назад были впервые синтезированы бис(дипирролилметены), в которых дипиррольные фрагменты соединены с помощью ацителенового, этиленового, этанового спейсеров. В таких соединениях дипиррольные единицы свободно вращаются относительно спейсера. Квантово-химические расчеты показывают, что в подобных молекулах существует внутримолекулярные водородные связи [29,30]. Более подробное описание подобных соединений будет приведено далее.

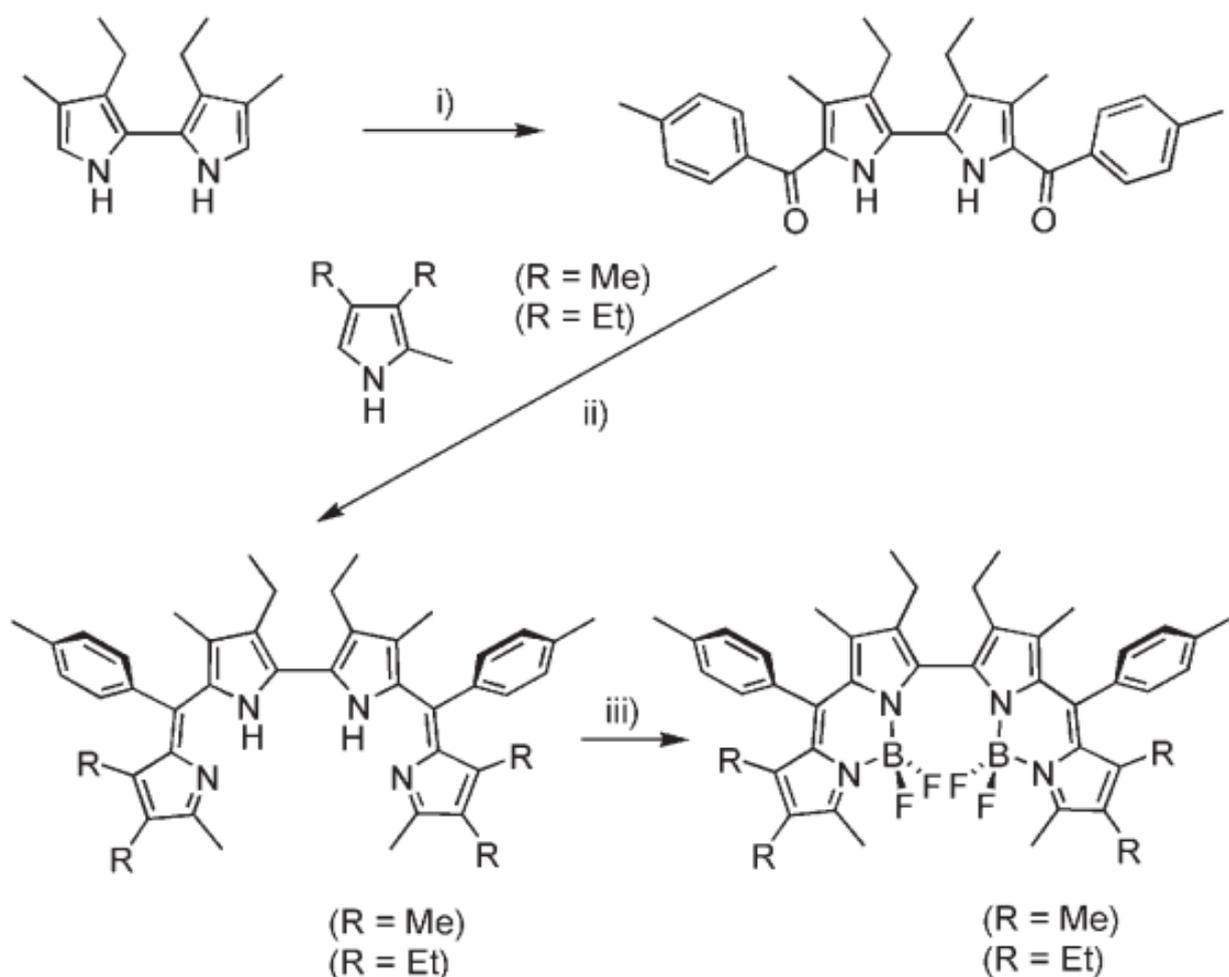


Схема 1.10

В последние десятилетия количество работ по синтезу дипирролилметеновых соединений стремительно возрастает. На сегодняшний день целью данных исследований является нахождение простой формулы для эффективного получения наноансамблей флуорофоров с прогнозируемыми свойствами. Идея такого подхода заключается в придании определенных свойств

производным дипирролилметенам на основе управления их пространственной структурой за счет изменения строения межпиррольных спейсерных групп.

Огромная роль различных производных дипирролилметеновых соединений в физических, химических и биологических процессах явилась стимулом развития исследований, фактический материал которых к настоящему времени достиг колоссальных масштабов. Благодаря достижениям химического синтеза к настоящему времени созданы многочисленные группы дипирролилметенов с практически полезными свойствами, многие из которых уже применяются в различных областях науки, техники и медицины.

1.1.3 Физико-химические свойства дипирролилметенов

1.1.3.1 Общие сведения о молекулярной структуре дипирролилметенов

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), молекулы симметрично-замещенных дипирролилметенов являются плоскими (межплоскостной угол составляет 5°) с симметрией, приближенной к C_{2v} [31,32]. Одной из отличительных особенностей структуры дипирролилметенов как в кристаллическом, так и свободном (газовая фаза) состояниях является наличие внутримолекулярной водородной связи [$>NH...N\leq$], длина которой составляет в среднем 2.01 \AA . К настоящему времени, с использованием квантово-химических методов произведена оценка энергетического барьера переноса протона между таутомерами:

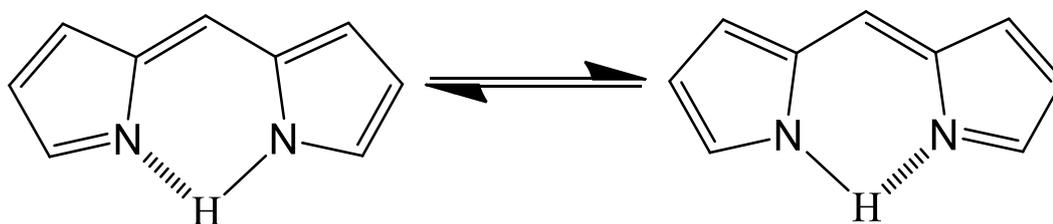


Рисунок 1.5 – Таутомерные формы молекулы дипирролилметена

В зависимости от используемого метода полученные величины составляют от 40 до 85 кДж/моль. В то же время данные ЯМР показывают, что даже при температурах ниже -100°C перенос протона осуществляется крайне быстро с энергетическим барьером 36 кДж/моль [33,34].

Важной структурной особенностью дипирролилметенов является возможность фотодиастереоизомеризации – поворота пиррольных фрагментов относительно метинового спейсера под действием света [35]:

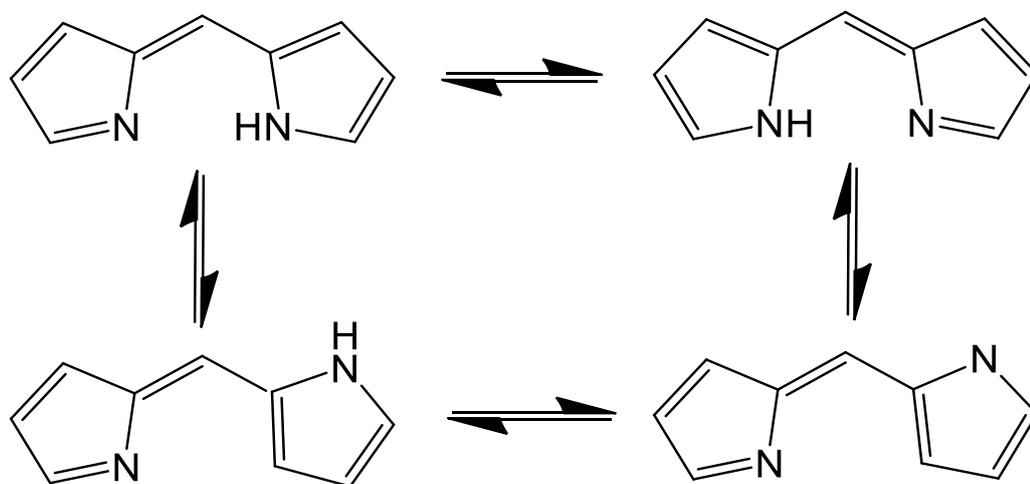


Рисунок 1.6 – Изомерные формы молекулы дипирролилметена

Кроме того, специфика молекулярного строения дипирролилметенов определяется природой гетероатомов в структуре пятичленных циклов (замена атома азота на атомы кислорода и серы), а также степенью α - и β -замещения (количеством, местом введения и строением групп заместителей).

1.1.3.2 Оптические свойства соединений дипирролилметена

Поглощение света является фундаментальным свойством большинства природных пигментов и синтетических хромофоров на основе производных пиррола. Основные структурные и физико-химические факторы, оказывающие влияние на оптические свойства дипирролилметенов, приведены на рисунке 1.7.

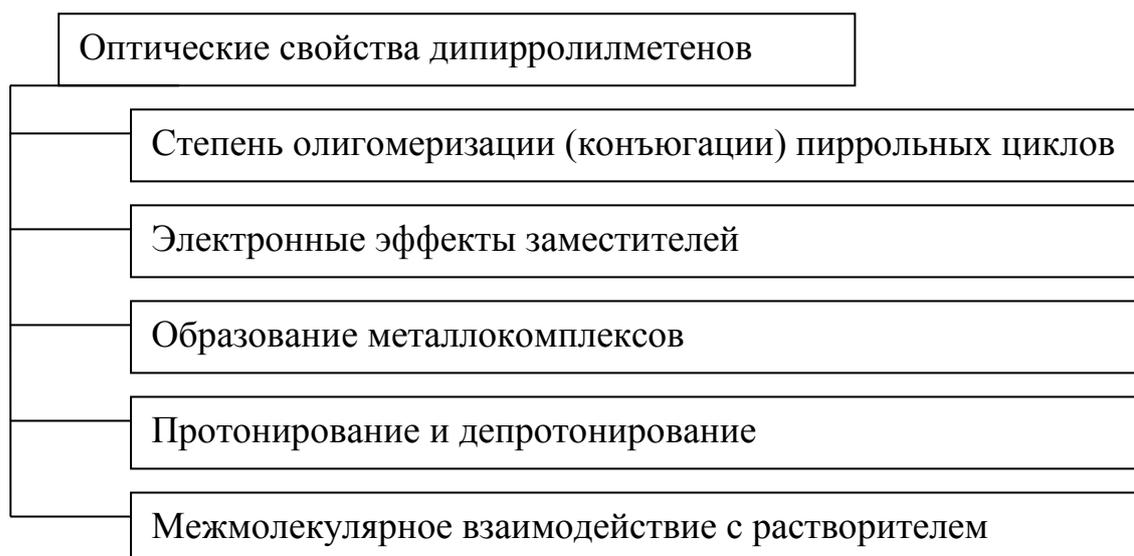


Рисунок 1.7 – Схема, иллюстрирующая основные физико-химические факторы, оказывающие влияние на оптические свойства дипирролилметенов

В молекулах дипирролилметеновых соединений метиновый спейсер объединяет ароматические системы двух пиррольных циклов в единую π -систему, благодаря чему соединения приобретают ярко выраженные хромофорные свойства. Любое преобразование в структуре молекулы сопровождается изменениями поляризуемости π -системы хромофора. Наиболее существенное влияние на структуру молекулы оказывает модификация координационного центра. Результатом подобной модификации является изменение оптической активности молекул вследствие протонирования и комплексообразования. Кроме того, в концентрированных растворах молекул дипирролилметенов возможно формирование ассоциатов за счет π - π -взаимодействия ароматических систем и водородных связей при наличии донорно-акцепторных групп. Такие взаимодействия также приводят к поляризации хромофорных систем молекул и изменению их спектральных характеристик [10,36].

В молекуле дипирролилметена имеются два противоположных по природе функциональных центра, что позволяет им образовывать металлокомплексы. Независимо от природы растворителя в ЭСП растворов комплексов дипирролилметенов $[ML_2]$, образованных ионами металлов с конфигурацией nd^{10} (Zn^{2+} , Hg^{2+}) и nd^7 (Co^{2+}) присутствует одна интенсивная полоса поглощения. В

ЭСП комплексов, образованных ионами с конфигурацией $nd^{8,9}$ (Cu^{2+} , Ni^{2+}) регистрируются две интенсивные полосы [37,38,39].

Отметим также некоторые особенности спектрально-люминесцентных свойств борфторидных комплексов дипирролилметенов. Как показано в работах [15,40,41], оптические характеристики красителей BODIPY зависят от природы органического растворителя. Установлено, что положения полос поглощения и испускания в ЭСП и флуоресценции коррелируют с полярными и донорно-акцепторными свойствами растворителей.

Изменения спектральных характеристик борфторидных комплексов связаны с влиянием растворителя на стабилизацию резонансных структур [42]:

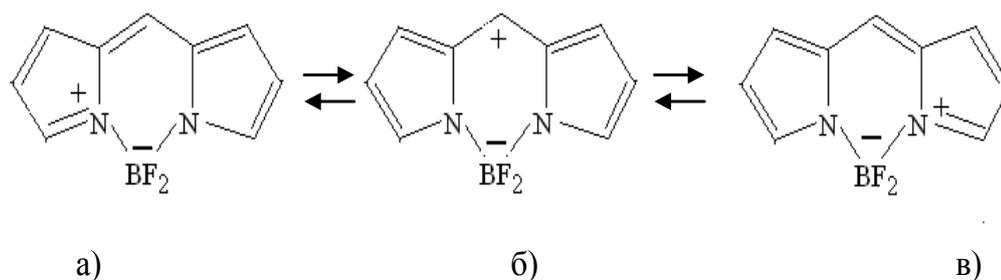


Рисунок 1.8 – Резонансные формы молекулы борфторидного комплекса дипирролилметена

Наиболее высоким значением дипольного момента характеризуется резонансная форма «б», которая стабилизируется в протонодонорных растворителях.

Исследования влияния концентрации растворов борфторидных комплексов на ЭСП и спектры флуоресценции показывают, что ассоциация красителей незначительна вплоть до концентрации 10^{-3} моль/л. Низкая ассоциированность имеет важное значение, поскольку фотофизические свойства комплексов сравниваются с родаминами, ассоциация которых приводит к снижению лазерной эффективности.

К настоящему времени синтезировано большое количество соединений, содержащих в качестве хромофорной и флуоресцентной «метки» борфторидный комплекс дипирролилметена. Так, активно изучаются BODIPY с

присоединенными по мезо-положению ароматическими фрагментами: Введение сильного π -донора и π -акцептора по мезо-положению приводит к большому длинноволновому смещению полос поглощения и испускания. Введение фенильных фрагментов, присоединенных через ненасыщенные углеводородные спейсеры, также дает сильный длинноволновый сдвиг [43,44,45].

Большой интерес представляют конъюгированные производные BODIPY. Значительное увеличение протяженности контура π -электронного сопряжения в таких молекулах приводит к усилению поляризации, и, следовательно, длинноволновому смещению максимумов поглощения и флуоресценции [46].

1.1.3.3 Координационная химия дипирролилметенов

Наличие в молекулах дипирролилметенов как минимум двух координационных центров ($\geq N:$ и $>NH$) с противоположными кислотно-основными свойствами определяет способности этих лигандов координироваться с ионами металлов. К настоящему времени получены и охарактеризованы комплексы дипирролилметенов с большинством двух- и трехзарядных элементов: Cu(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), Zn(II), V(III). Кроме того, известны комплексы дипирролилметенов со щелочноземельными металлами.

В общем случае процесс комплексообразования сопровождается значительным батохромным (в среднем на 50-70 нм) сдвигом максимума длинноволновой полосы поглощения в спектре раствора за счет воздействия иона металла на сопряженную π -электронную систему лиганда. Такие различия в положении полос позволяют применить спектрофотометрические методы для определения состава образующихся комплексов и концентрационных констант комплексообразования. Подобные характеристики процессов комплексообразования существенно зависят не только от природы атом металла-комплексообразователя, но и от протекающих процессов сольватации и диссоциации [36,47].

Дипирролилметены по своей природе являются гидрофобными соединениями, поэтому большинство данных по их физико-химическим

свойствам получено в растворах на основе органических растворителей. В подобных случаях необходимо учитывать не только комплексообразование, но и возможность протекания процессов сольватации и ассоциации в среде растворителя.

Сольватация в растворах сопровождается близким к химическим ион-молекулярному, ион-ионному и межмолекулярному взаимодействиям. По этой причине химические аспекты сольватации весьма существенны. Они связаны с природой реагентов, проявлением влияния природы растворителей в различных свойствах, влиянием на них внешних условий, состава и др. В процессе взаимодействия ион - растворитель происходит изменение структуры самого растворителя. В ряде случаев может изменяться и строение самого многоатомного иона. Под влиянием ионов поляризация (протонизация) связи Х-Н в молекуле растворителя возрастает вплоть до отщепления протона. Этот процесс есть не что иное, как кислотно-основное взаимодействие, конечной стадией которого является сольволиз.

Большинство растворителей в той или иной степени обладают собственной надмолекулярной структурной, влияющей на равновесие и энергетику взаимодействий растворенное вещество – растворенное вещество и растворенное вещество – растворитель. Надмолекулярная структура растворителей характеризуется наличием ассоциатов молекул, образованных специфическими и неспецифическими взаимодействиями. Ассоциаты растворителей отличаются по своему составу и строению и находятся в динамическом равновесии друг с другом и с мономерными молекулами растворителя. Ассоциация растворителя и сольватации растворенного вещества представляют собой конкурирующие реакции.

Явления сольватации и ассоциации - это сложные по механизму процессы, которые охватывают разнообразные типы химического взаимодействия. Известно, что в концентрированных растворах органических растворителей дипирролилметены находятся в виде ассоциатов, при разбавлении и нагревании раствора ассоциаты разрушаются [48,49].

Образование и стабилизация сольватного окружения молекул дипирролилметенов происходит с участием универсальных и различных по природе специфических взаимодействий. Большие размеры углеводородного скелета, наличие протяженных систем π -связей, полярных гетероатомных групп, остаточного положительного заряда на атоме металла-комплексообразователя создают условия для универсальных и специфических донорно-акцепторных взаимодействий лигандов и комплексов дипирролилметенов с полярными и неполярными молекулами или их фрагментами. Результатом специфических взаимодействий чаще всего являются молекулярные комплексы, устойчивые как в растворе, так и в виде кристаллогидратов. Исследование сольватации дипирролилметена и его аналогов в различных по природе растворителях, моделирующих отдельные типы специфических и молекулярных взаимодействий проводится с использованием термодинамического подхода.

Подтверждением существования донорно-акцепторного взаимодействия между пирролениновым азотом и атомом водорода растворителя (например, хлороформа) являются данные электронной спектроскопии, приведенной в работе [50].

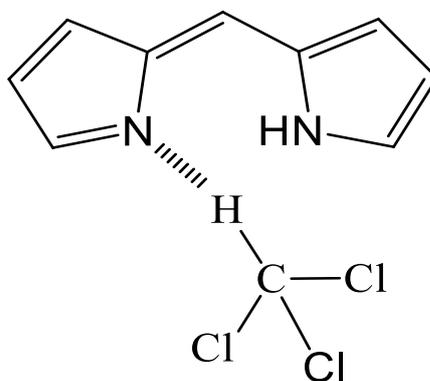


Рисунок 1.9 – Схема взаимодействия молекулы дипирролилметена с хлороформом

В ряде случаев влияние структурных факторов на энтальпийные характеристики сольватации весьма специфично и определяется положением заместителей. Например, удаление одного метильного заместителя из α -заместителя пиррольного кольца приводит к практически полной нерастворимости гидробромидного комплекса дипирролилметена в пропаноле и

бензоле, в то время как соль β -незамещенного соединения значительно лучше растворима в обоих растворителях [10].

В структуре металлокомплексов дипирролилметенов возникает еще один центр специфической сольватации – атом металла. Кроме того, поляризация π -электронной системы лигандов за счет координационных взаимодействий может приводить к изменению сольватации самого дипирролилметена.

В общем случае начальная стадия процесса растворения сопровождается образованием переходных π - и/или σ -комплексов хелатов с молекулами растворителя, в составе которых усиливается поляризация π -системы лиганда. Для большинства дипирролилметеновых комплексов энтальпии относительной сольватации ΔH^0 характеризуются отрицательными величинами, что является следствием усиления сольватации поляризованной ионами металла π -системы хромофора дипирролилметена более полярным растворителем, а также дополнительной координации электронодонорных молекул растворителя электроно ненасыщенными ионами металла в составе комплекса. На практике данные процессы сопровождаются сольватохромными эффектами с гипсохромным сдвигом в ЭСП комплекса в полярных растворителях в сравнении с неполярными за счет ослабления ауксохромного воздействия иона металла на π -систему хромофора. Так, перенос металлокомплексов из бензола в электронодонорные растворители сопровождается небольшим гипсохромным смещением [51,52].

Особое внимание в координационной химии макрогетероциклических соединений уделяется явлению дополнительной координации молекул или ионов на уже сформированных координационных узлах. Дополнительная координация является результатом постепенного координационного насыщения центрального атома металла. Так, при изучении кристаллосольватов металлокомплексов дипирролилметенов показало, что исследуемые кристаллические образцы образованы устойчивыми сольватами и их состав можно отразить формулой $[ML_2 \times 2Solv]$ [53].

Способность образовывать координационные соединения сложной структуры позволяет говорить о возможности конструирования супрамолекулярных систем на основе дипирролилметенов. Мезо-замещенные дипирролилметены могут быть использованы в супрамолекулярной химии в качестве строительных блоков. Координационные полимеры на их основе представляют большой интерес как материалы с «полезными» свойствами. Так, были синтезированы мезо-пиридилзамещенные дипирролилметена для исследования процессов координации этих лигандов и для определения тех особенностей, которые позволяют им образовывать супрамолекулярные ансамбли с улучшенными оптическими характеристиками [54].

1.2 Практическое применение производных дипирролилметенов

Фундаментальной проблемой большинства естественных наук является установление связи строения соединений и проявляемых ими свойств. Ее решение позволяет целенаправленно создавать необходимые структуры под конкретную практическую задачу. Отличительные физико-химические свойства комплексов дипирролилметенов позволяют использовать их в различных областях химии, физики, медицины. Дипирролилметеновые производные могут быть использованы в качестве лазерных сред, маркеров, флуоресцентных переключателей, хемосенсоров, ограничителей интенсивности жесткого лазерного излучения, фотосенсибилизаторов в ФДТ, интеркаляторов ДНК.

1.2.1 Применение в лазерной технике

Создание активных сред для перестраиваемых лазеров видимого и УФ диапазонов спектра долгие годы остается одной из важнейших задач [55]. Выбор наиболее эффективных и стабильных красителей для использования в качестве лазерных сред осуществляется с начала 1970-1980 г.г. Для этих целей исследовались как красители известных классов, так и новые соединения. Новое семейство дипирролилметеновых соединений в свое время был синтезированы конкретно для использования в качестве лазерных сред и до сих пор активно

изучается вопрос возможности использования в них дипирролилметенов разной структуры.

Известно, что лазеры на органическом красителе представляют собой наиболее универсальные источники когерентного света. Эти лазеры обеспечивают возможности широкой перестройки в спектральном диапазоне от ультрафиолетового (УФ) до ближнего инфракрасного (БИК) диапазона, и с ними также применяются гибкие способы накачки. Лазеры на красителе являются в высокой степени эффективными, и они могут работать либо в режиме непрерывной волны (НВ), с шириной линии излучения в диапазоне нескольких килогерц, или в пульсирующем режиме с длительностью порядка нескольких фемтосекунд. Лазеры на красителях работают с использованием твердых веществ, жидкостей или газов в качестве усилительной среды. Лазеры на жидком красителе являются особенно популярными, поскольку их охлаждение и подпитка свежей рабочей жидкостью выполняются с помощью простой системы циркуляции. Жидкая усилительная среда является самовосстанавливающейся, в отличие от среды, находящейся в твердом состоянии, повреждения которой являются постоянными [55,56].

Основной недостаток лазеров на красителях - относительно низкий ресурс работы активной среды. Это связано с распадом органических молекул в возбужденных состояниях, особенно при УФ возбуждении. В жидкостных лазерах на красителях эта проблема решается путем увеличения объема раствора красителя и установкой в системы прокачки специальных систем регенерации, в твердотельных - используют вращение или сканирование активного элемента.

Фотостабильность лазерно-активных сред является весьма сложной задачей. Следует различать молекулярную и генерационную фотостабильность. Молекулярная фотостабильность активной среды определяется как квантовый выход фотопревращений и необратимых фотопродуктов и характеризуется совокупностью фотофизических и фотохимических процессов в облучаемой молекуле. По изменениям в спектрах поглощения растворов до и после облучения

в результате облучения определяется ϕ как отношение числа распавшихся молекул $N_{\text{превр}}$ к числу возбужденных $N_{\text{возб}}$.

Генерационная фотостабильность лазерной среды определяет ресурс работы или «время жизни» генерирующей системы и в значительной степени связана с условиями, в которых генерирует молекула (резонатор, концентрация активной среды, длина волны возбуждения и др.). Количественная мера «времени жизни» - энергия (Дж/см³), вкачиваемая в 1 см³ раствора красителя до падения КПД генерации до 50% (P50), до 80% (P80) и т.п. Ресурс работы лазерно-активной среды определяется выходом необратимых фотопродуктов, поглощающих в области генерации и накачки. Практическое определение ресурса заключается в построении зависимости КПД/КПД⁰ от суммарной поглощенной энергии [57,58,59].

Несмотря на эти полезные свойства, лазерам на жидких красителях присущи проблемы, поскольку они имеют тенденцию затрудненного обращения с ними, и со многими красителями и растворителями связана опасность для здоровья и окружающей среды. К недостаткам жидкостных активных сред следует также отнести возникновение в них сравнительно больших оптических потерь под действием излучения накачки. Эти потери обусловлены термическими и акустическими искажениями оптической однородности активной среды и явлением кавитации, приводящим к дополнительному светорассеянию в активной среде. Часто кавитация сопровождается образованием сажи и других поглощающих свет продуктов, накопление которых приводит к постепенной деградации активной среды.

Таким образом, можно сформулировать следующие основные требования к физико-химическим свойствам растворителей для жидкостных лазеров на красителях:

- хорошая растворимость используемого красителя, исключая образование димеров и агрегатов молекул красителя;
- минимальное тушение флуоресценции красителя, особенно по механизму интеркомбинационной конверсии;

- высокая степень чистоты в отношении поглощающих микровключений;
- отсутствие образования сажи и смол в условиях работы лазера;
- химическая инертность.

Очевидно, что эти требования не могут быть выполнены полностью, поэтому в каждом конкретном случае при выборе растворителя нужно стремиться к оптимальному компромиссу между ними.

Наиболее часто в исследованиях лазерных сред использовались родаминовые красители, главным образом Родамин 6G (Rh6G). Однако в работах индийских и испанских ученых [60, 61, 62] показано, что красители семейства дипирролилметенов, а именно BF_2 -производные также демонстрируют превосходные излучающие свойства и обладают более высокой по сравнению с Rh6G фотостабильностью. Кроме того, дипиррометиновые красители с эмиссией, покрывающей область спектра от зелено-желтого до красного, в зависимости от заместителей на хромофоре, обладают хорошей растворимостью во многих растворителях и высоким квантовым выходом флуоресценции, что подтверждает рациональность их использования в качестве активных сред в лазерах на красителях. Также подтверждением этого является факт производства красителей на основе BODIPY рядом коммерческих фирм. Так комплекс 1,3,5,7,8-пентаметил-2,6-диэтил-BODIPY, более известный как Пиррометен-567 (PM 567) имеет КПД генерации в три раза выше, чем Родамин 560. Структуры трех наиболее важных комплексов приведены на рисунке 1.10.

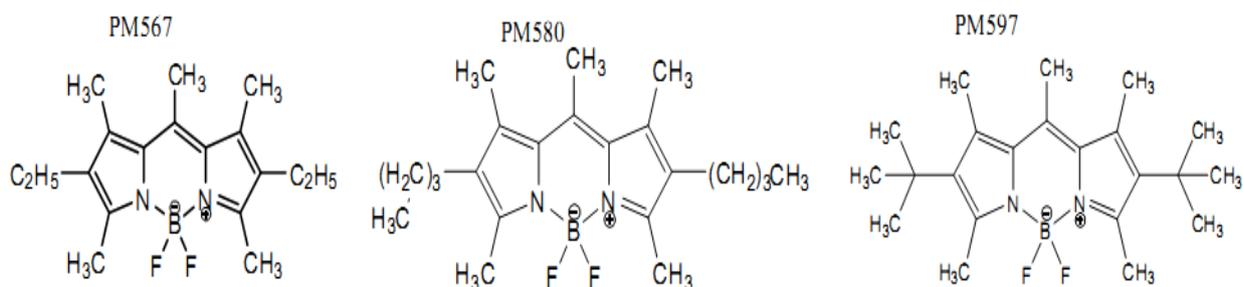


Рисунок 1.10 – Структурные формулы лазерных красителей на основе BODIPY:
PM567, PM580, PM597

За последние годы в литературе появилась информация о многих других соединениях на основе борфторидных комплексах дипирролилметенов. Особенно стоит упомянуть большое количество работ по изучению различных мезо-замещенных комплексов [63,64,65].

Хорошие излучающие свойства борфторидные комплексы дипирролиметенов проявляются и при внедрении их в твердотельные матрицы на основе акрилатов и метилметакрилатов [66,67,68]. Эти исследования также свидетельствуют о возможности использования коммерческих BODIPY-алкилпроизводных в твердотельных перестраиваемых лазерах.

В связи с современной тенденцией все миниатюризировать, сильный толчок получило направление по созданию активных полимерных волокон с органическими красителями. Майер Г.В. с соавт. в [69] описывают технологию получения активных полимерных волокон, допированных органическими красителями. Волокна, полученные таким образом, не уступают по своим характеристикам (КПД %, $\Delta\lambda^{\text{ген}}_{1/2}$) оптоволоконам, полученным по сложной технологии GIPOF с плавным изменением показателя преломления, которую предлагают американские и японские исследователи. В своей работе авторы показали, что эффективность генерации родамина 11Б в полимерном оптическом волокне при поперечной накачке может достигать 36%; при нанесении глухого зеркала на один из торцов элемента максимальный коэффициент усиления получен для активной среды с феналеминном 512 (25 дБ/м). Полученные результаты делают исследованные объекты перспективными для практического использования в перестраиваемых лазерах и волоконных усилителях света.

И в заключении стоит отметить, что поиск новых активных лазерных сред сейчас является актуальным. И, как отмечает Артюхов В.Я. с соавторами в [70], создание высокоэффективных и фотостабильных лазерно-активных сред достигается следующими путями:

А) теоретическое прогнозирование и синтез новых хорошо люминесцирующих молекул с низким квантовым выходом фотопревращений;

Б) целенаправленное использование межмолекулярных взаимодействий для повышения фотостабильности молекул (поиск растворителей и добавок, уменьшающих выход конечных фотопродуктов, поглощающих в области генерации, и фотопревращений);

В) разработка и создание системы регенерации красителя на основе различных сорбентов.

1.2.2 Сенсоры на основе органических красителей

В последние два десятилетия быстрыми темпами развивается новый класс аналитических устройств, регистрирующих наличие тех или иных химических соединений в окружающей среде – химических сенсоров (датчиков). Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, появление потребности быстрого, в режиме реального времени, детектирования широкого набора химических соединений (аналитов) в различных отраслях промышленности и в медицине. Во-вторых, простота использования химических сенсоров, исключение процедуры отбора и подготовки пробы, малые размеры и высокая эффективность энергопотребления [71].

Химический сенсор – это миниатюризованный аналитический прибор, предоставляющий в реальном времени информацию о присутствии специфических веществ или ионов в сложных образцах. Химические сенсоры могут работать на принципах химических реакций и на физических принципах. В первом случае аналитический сигнал обусловлен химическим взаимодействием определяемого компонента с чувствительным слоем, который выполняет функцию преобразователя. Во втором случае измеряется физический параметр (коэффициент поглощения, эффективность излучения или отражения света, масса, проводимость и др.). Тем не менее, как первые, так и вторые могут давать информацию о химическом составе анализируемой среды. Так называемые биосенсоры дают информацию о химическом составе биологических объектов, т.е., по сути, они тоже являются химическими [72].

В зависимости от характера отклика (первичного сигнала), возникающего в чувствительном слое химических сенсоров, их подразделяют на следующие типы:

- электрохимические (потенциометрические, кулонометрические и др.);
- электрические (полупроводниковые на основе оксидов металлов и др.);
- магнитные (датчики Холла, магниторезистивные полупроводниковые элементы и др.);
- термометрические;
- оптические (люминесцентные, спектрофотометрические и др.);
- биосенсоры (на основе различного биологического материала: ферментов, тканей, бактерий, антигенов, рецепторов и др.);

Оптические химические сенсоры являются одной из важнейших категорий химических сенсоров. В зависимости от типа оптических сенсоров их действие основано на принципах поглощения света, отражения и люминесценции. Высокая точность люминесцентных методов позволяет добиться низких пределов обнаружения аналита. Наиболее широко применяют анализ, основанный на фотолюминесценции, возбуждаемой УФ-излучением, источником которого служат ртутно-кварцевые и ксеноновые лампы, а также – лазеры. Регистрация люминесценции производится визуально и фотоэлектрическим способом (с помощью спектрофотометра).

Оптические сенсоры разделяют на прямые и непрямые. В прямых оптических сенсорах аналитический сигнал является внутренним свойством аналита. В непрямых сенсорах изменения в оптическом сигнале вызываются взаимодействием аналита с промежуточным реагентом.

Количественный анализ при использовании оптических сенсоров основан на разнице оптической величины в присутствии и отсутствии аналита. Чаще других используют изменения поглощения и люминесценции, измеряя такие параметры как интенсивность и время жизни.

Как отмечают авторы [73], для целенаправленного поиска и изготовления оптических сенсорных материалов (СМ), необходимо иметь возможность регистрировать спектральные свойства и функциональные характеристики

сенсорных материалов в контролируемых и воспроизводимых условиях. А потому, Хлебунов А.А. с соавт. в своей статье [73] представляют экспериментальный комплекс для изучения характеристик оптических сенсорных материалов на примере определения паров ацетона СМ на основе Нильского Красного, сорбированного на гранулах силикагеля Lichrosorb Si. Структурная схема экспериментального комплекса представлена на рисунке 1.11.

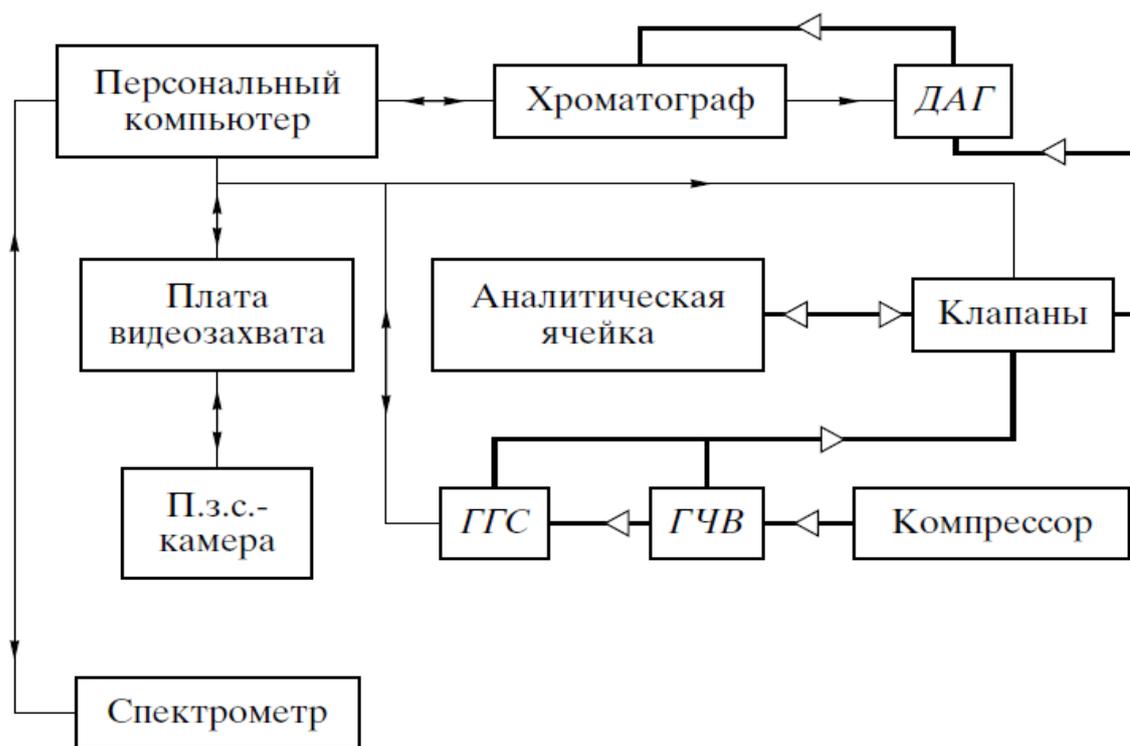


Рисунок 1.11 – Структурная схема экспериментального комплекса. ГЧВ – генератор чистого воздуха, ГГС – генератор газовых смесей, ДАГ – дозатор автоматический газовый [73]

Присутствие паров ацетона в аналитической ячейке наблюдали по падению интенсивности флуоресценции. Обработка данных позволяет определить время отклика и время релаксации СМ, предел обнаружения ацетона. Для вычисления временных характеристик СМ экспериментальную зависимость $I_{fl}=f(t)$ аппроксимировали методом наименьших квадратов. Предел обнаружения (ПО) определяется минимальной концентрацией анализируемого вещества, дающей выходной сигнал, вдвое превышающий уровень флуктуационных помех. Для представленных в работе [73] СМ, ПО ацетона составил $11,5 \pm 0,5$ и $3 \pm 0,2$ мг/м³.

В настоящее время существует необходимость в создании надежных датчиков для обнаружения ионов тяжелых металлов (ТМ) (Fe, Cu, Zn, Hg и др.). Являясь микроэлементами многие ионы ТМ входят в состав ферментов, гормонов, витаминов, биологически активных веществ в качестве комплексообразователей или активаторов, выполняя важные биологические функции в объектах живой природы. Однако в концентрациях, превышающих необходимое содержание, ионы ТМ проявляют сильные токсические свойства и могут нанести вред живым организмам и окружающей среде. В настоящее время существуют две основные группы аналитических методов для определения ТМ: электрохимические и спектрометрические методы. Среди спектрометрических методов выделяют атомно-абсорбционную спектрометрию и атомная эмиссионная спектрометрия с индукционно связанной плазмой. В работах [74,75,76] предложен ряд современных методов, основанных на оптической спектроскопии. Показано, что производные дипирролилметеновых комплексов различного строения позволяют успешно определять наличие Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} . Кроме того, комплексы BODIPY возможно использовать для детектирования анионов CN^- и F^- [77,78], которые в больших количествах также являются токсикантами и негативно влияют на жизнеспособность биологических объектов.

Обладая весьма различными хромофорными свойствами в ионной и нейтральной форме, а также в растворителях различной полярности, комплексы BODIPY могут быть использованы не только для обнаружения химических элементов, но и для определения pH среды. Авторы [79] представили флуоресцентные методы измерения pH с использованием мезо-замещенных BODIPY, которые могут быть использованы в водных растворах в качестве флуоресцентных pH зондов с pKa от 7.5 до 9.3 в зависимости от заместителей. J. Nan и K. Burgess использовали производные BODIPY для визуализации кислотности среды в живых клетках [80]. Известно, что уровень внутриклеточного pH (pHi) играет важную роль в протекающих биологических процессах. Регистрация аномальных значений pH позволит отслеживать

отклонения в процессах формирования клеток, что является характерной чертой многих заболеваний, в том числе онкологических и болезни Альцгеймера.

Большую актуальность приобрели работы по определению наличия кислорода и установлению его концентрации в различных газовых смесях. Методы определения кислорода используются в химии, океанологии, метеорологии, биологии, клиническом анализе и экологическом контроле окружающей среды. Быстрое измерение концентрации кислорода в выдыхаемом человеком воздухе является одной из фундаментальных задач терапевтической и диагностической медицины. В настоящее время специалистами всего мира разрабатываются мультисенсорные системы, известные как «электронный нос», способные дать информацию о полном составе выдыхаемого воздуха и позволяющие диагностировать такие заболевания, как туберкулёз, рассеянный склероз, онкологические заболевания, заболевания лёгких, почек, органов желудочно-кишечного тракта и т.д. [81]. Такие системы в обязательном порядке включают в себя сенсор для определения кислорода.

Для анализа содержания кислорода применяются различные типы сенсоров: электрохимические, парамагнитные, масс-спектроскопические, в том числе и оптические. Оптический метод определения концентрации кислорода основано на явлении тушения фосфоресценции красителя в присутствии кислорода. Поиск соединений, обладающих высокой чувствительностью к кислороду, активно идёт среди таких классов соединений, как комплексы переходных металлов, полициклические ароматические углеводороды, металлокомплексы порфиринов. Дипирролилметеновые соединения также возможно использовать для определения кислорода. В работе [82] приведены результаты по определению меж- и внутриклеточного растворенного кислорода, основанные на эффекте тушения люминесценции в ближней ИК-области чувствительных к кислороду платиновых комплексов порфиринов. Подобного рода сенсоры могут быть использованы в биологических и медицинских исследованиях.

Несмотря на значительный успех в данной области, на сегодняшний день продолжается поиск новых соединений с улучшенными сенсорными

характеристиками, которые позволят снизить стоимость производства и повысить точность определения содержания кислорода.

1.2.3 Органические светоизлучающие диоды

Органические электролюминесцентные устройства (англ. organic light-emitting diodes – OLEDs) представляют собой многослойные сэндвичевые структуры, обладающие способностью преобразовывать электрическую энергию в световую [83]. Упрощенно сэндвич-структуры имеют вид: анод /излучающий слой/ катод. Их важнейшим элементом является материал светоизлучающего слоя. Работа этого слоя основана на электролюминесценции. Это явление было открыто сотрудником Нижегородской радиолaborатории Лосевым в 1923 г. Он наблюдал свечение кристаллов карбида кремния при воздействии электрического тока. Но в это время обнаруженному явлению не придали значения. Далее в 1963 г. была описана электролюминесценция органического соединения антрацена, но эффективность полученного устройства была слишком мала для практического применения. И только в конце 1980-х гг., после сообщения о создании светоизлучающих диодов нового типа на основе гидрохинолината алюминия и поли(п-фениленвинилена), возникло новое направление, имеющее целью создание и исследование органических светоизлучающих диодов.

В настоящее время OLEDs получили широкую известность благодаря многочисленным применениям, в частности в плоских дисплеях сотовых телефонов и цифровых камер. Дисплеи на основе OLED, по сравнению с жидкокристаллическими, более яркие и экономичные, тонкие (их можно наносить на различные подложки, в том числе гибкие), их цвета более реалистичны, контрастность выше и не зависит от угла зрения. А потому сегодня активно развивается направление по созданию органических люминесцирующих устройств, на рынке появляются все новые и новые продукты «технологического взрыва».

Типичные OLED-устройства представляют собой однослойные или многослойные структуры сэндвичевого типа толщиной ~ 100нм (рисунок 1.12).

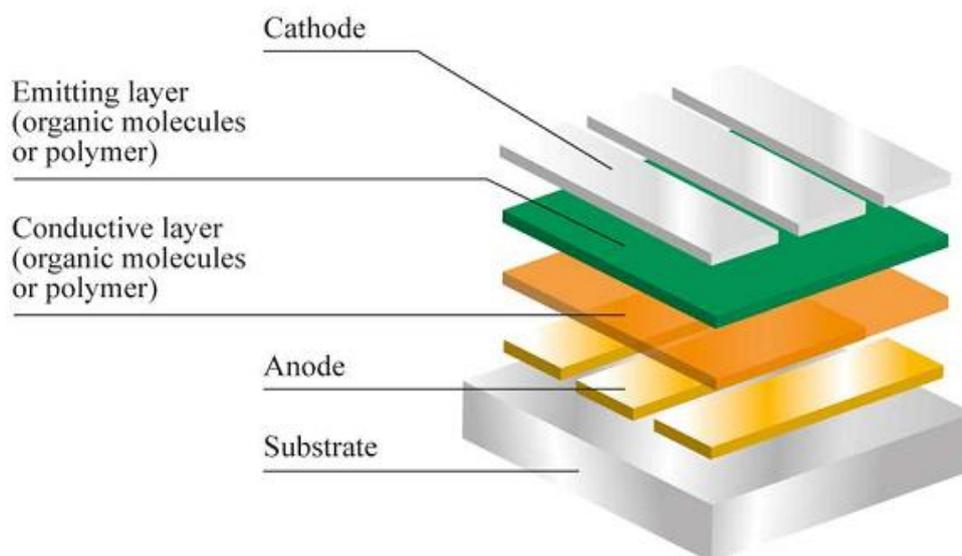


Рисунок 1.12 – Структура органического светодиода [84]

Основу составляют органические слои, зажатые между анодом и металлическим катодом. Начинка «сэндвича» включает транспортирующий дырки, транспортирующий электроны и блокирующий экситоны слои, который «запирает» экситоны в слое органического люминофора, тем самым повышая квантовую эффективность электролюминесценции. Органический эмиттер либо наносится непосредственно между проводящими слоями, либо им допируется электрон-транспортный слой. Приложение напряжения извне вызывает появление и движение дырок от анода и электронов от катода. Дырки преодолевают дырочно-транспортный слой, электроны – электроно-транспортный. Двигаясь, электрон и дырка встречаются – рекомбинируют, образуя экситон – возбужденную органическую структуру. Перенос возбуждения на излучающую структуру с последующей релаксацией из возбужденного состояния в основное приводит к испусканию света [84].

В первых светоизлучающих устройствах использовалось допирование небольшими флуоресцирующими молекулами. Однако позже акцент был смещен на создание новых фосфоресцирующих материалов для этих целей, поскольку в этом случае выход электролюминесценции можно значительно увеличить [85]. При поиске новых фосфоресцирующих соединений для OLED следует рассматривать: $\lambda_{\text{изл}}$, τ – время жизни и ϕ – квантовый выход излучения. Для полноцветных OLED необходимо, чтобы они излучали голубой (450-470 нм),

зеленый (500-550 нм) и красный (650-700 нм) цвета. Красный и зеленый цвета могут быть легко получены, голубой – наиболее проблемный, поскольку фосфоресцирующих в этой области молекул мало, при этом часто получают не чисто синее свечение, а сине-зеленое, что существенно влияет на качество изображения дисплеев [84]. Длительное время излучения несколько уменьшает порог насыщения. Однако если молекула остается в возбужденном состоянии продолжительный период, это становится ограничивающим фактором в превращении электрической энергии в световую за счет тушения и быстрого расселения возбужденных состояний. Идеальный эмиттер должен иметь фосфоресценцию со временем жизни 5-50 мс и квантовым выходом $\phi_{\text{фосф}}=1$ при 298К, но т.к. на практике 100% выход фосфоресценции осуществить невозможно, то $\phi_{\text{фосф}}$ должен быть не менее 0,25 при комнатной температуре. Имея в виду, что дегазация (обескислороживание) растворов уменьшает тушение фосфоресценции, следует изучать влияние этого процесса на фото- и электролюминесценцию.

Особое место среди различных классов органических люминесцентных материалов занимают комплексы металлов с лигандами, содержащими азометиновую связь C=N и электроно-донорные атомы кислорода и/или азота. Их отличает легкость получения, термическая стабильность, способность к формированию тонких слоев и транспорту электронов в них. В работе [86] представлены BODIPY-производные, на основе которых получено зеленое излучение с максимальной эффективностью светоотдачи 0.9 лм/Вт (рисунок 1.13). В работе [87] проведено исследование свойств ариламиновых замещенных BODIPY (рисунок 1.13), которые также демонстрируют хорошие характеристики при создании диодов на их основе.

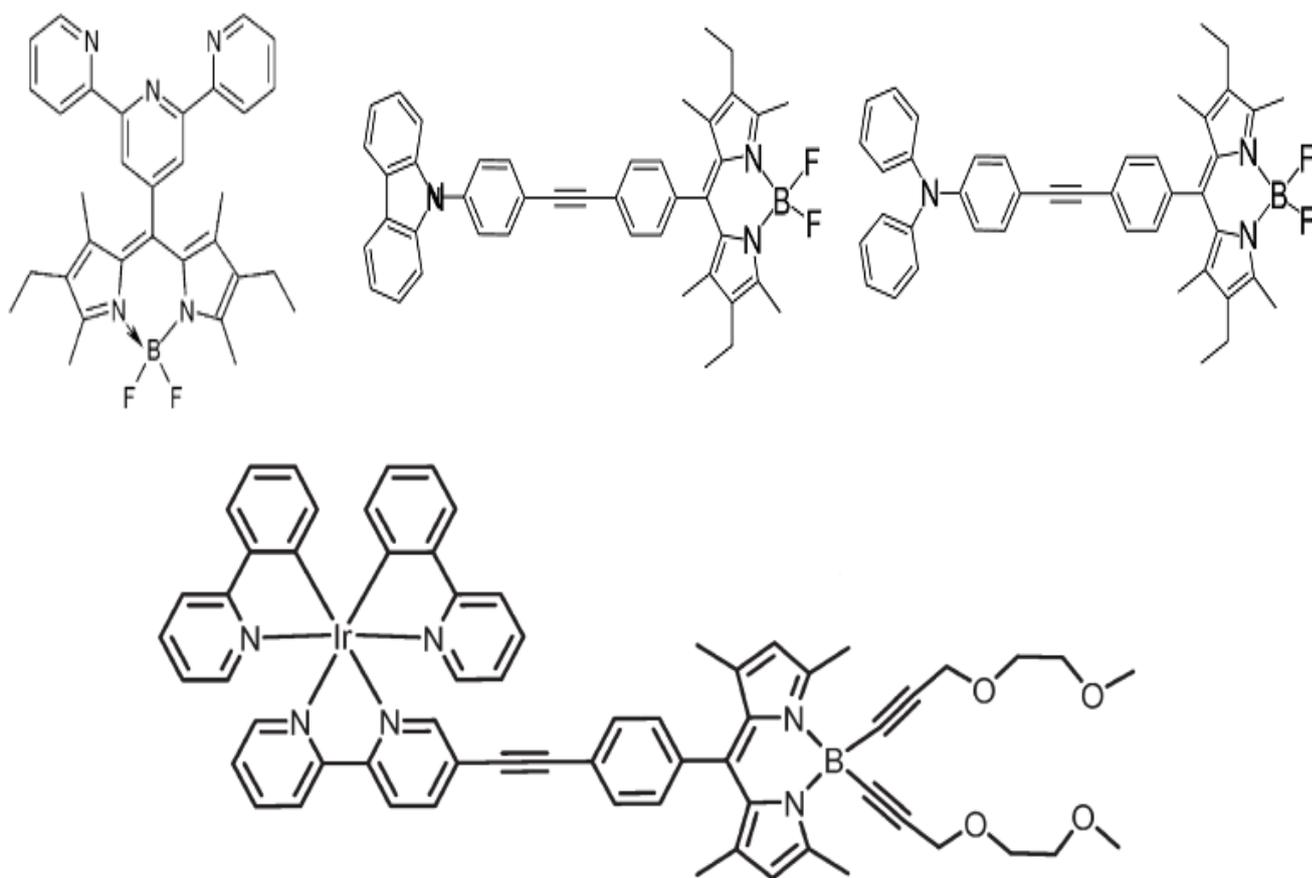


Рисунок 1.13 – Структурные формулы производных комплексов BODIPY перспективных для создания OLED [86,87,88]

В работе [88] представлены комплексы Ir (III) (рисунок 1.13). Как известно, комплексы переходных металлов при комнатной температуре обладают высоким квантовым выходом фосфоресценции, а потому уже добились значительных успехов в исследовании OLEDs на основе комплексов Ru (II), Os (II), Ir (III) и Pt (II), которые особенно подходят для плоских дисплеев.

Приведенные выше соединения излучают в зеленой и синей областях спектра. Необходимы дальнейшие исследования фотоники дипирролилметеновых красителей с целью синтеза соединений, излучающих и на других длинах волн. Таким образом, создание новых светоизлучающих диодов является на сегодняшний день очень актуальной задачей. Потенциальный материал светоизлучающего слоя электролюминесцентного устройства должен обладать высокой интенсивностью фотолюминесценции, отсутствием тушащих ассоциатов с ростом концентрации, термической стабильностью, способностью к

образованию тонких пленочных покрытий (100 нм). С точки зрения дальнейшего промышленного выпуска электролюминесцентных устройств используемый материал должен иметь низкую стоимость и простой синтез.

Наряду с созданием OLEDs, производные BODIPY перспективны и при разработке «противоположных» устройств – светособирающих ячеек (комплексов) – когда световую энергию превращают в электрическую [89,90,91]. При этом следует использовать гибридные соединения, содержащие несколько хромофорных групп на одно мономерное звено полимера, что повышает поглощение, т.е. запасание световой энергии.

1.2.4. Применение в биологии и медицине

Разработка лекарственных препаратов и других биологически активных средств на основе дипирролилметенов является одним из перспективных прикладных направлений в проблеме использования BODIPY. В настоящее время создаются сверхчувствительные флуоресцентные сенсоры и метки, позволяющие не только визуализировать в живом организме органы, новообразования или места скопления определенных белков, но и оценить активность протекающих в них биохимических процессов.

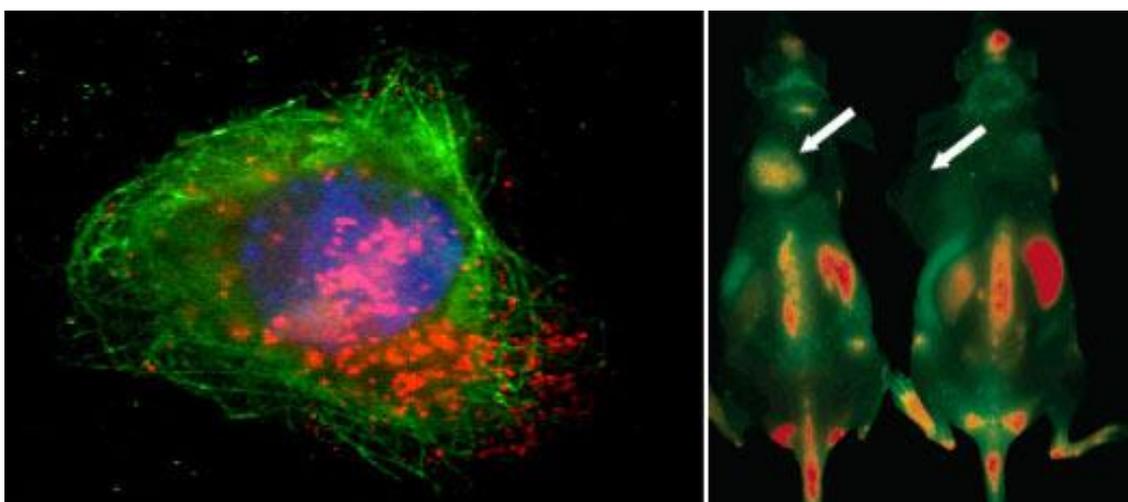


Рисунок 1.14 – Визуализация внутренних органов мыши с помощью флуоресцентных меток

Ведется разработка ряда специфичных инструментов на основе флуоресцентных белков для применения в иммунологических и

нейробиологических исследованиях. Целью работы является получение сверхчувствительных флуоресцентных наносенсоров для определения *in vivo* таких биологически важных катионов, как межклеточный кальций или специфических молекул, например, АТФ [92,93,94].

Одним из перспективных направлений использования дипирролилметенов в медицине является фотодинамическая терапия лечения вирусов и онкологических заболеваний. Фотодинамическая терапия (ФДТ) – часть фотохимиотерапии, при которой помимо света и препарата необходим кислород. Первые научные исследования в области медицинского применения света были сделаны в Копенгагене датским физиком Н.-Р. Финсеном. Самым важным его открытием стала возможность применения солнечного света или света, получаемого от угольной дуги, для лечения туберкулезной волчанки (туберкулезного поражения кожи). Это открытие получило широкое признание. В Копенгагене был основан названный в честь Финсена Институт Медицинского Света, а в 1903 году автору изобретения была вручена Нобелевская премия за его работы по фототерапии. С тех пор он заслуженно считается основателем этой дисциплины [95].

Механизмы цитотоксичного действия ФДТ можно представить следующим образом. Введенные в организм молекулы фотосенсибилизатора избирательно фиксируются на мембранах опухолевых клеток и митохондриях. Причем, максимальная концентрация препарата в тканях достигается через 24-72 часа. При облучении фотосенсибилизированной опухолевой ткани лазерным излучением происходит переход нетоксичного триплетного кислорода ($^3\text{O}_2$) в синглетный ($^1\text{O}_2$) кислород, обладающий выраженным цитотоксичным действием, что приводит к разрушению клеточных мембран опухолевых клеток. Синглетный кислород, несмотря на короткое время действия, успевает полностью разрушить опухолевые клетки. При этом цитотоксический эффект зависит от концентрации фотосенсибилизатора, глубины проникновения света в ткани опухоли. Хотя концентрация фотосенсибилизатора в нормальных тканях низкая, в течение нескольких недель может наблюдаться их повышенная чувствительность к солнечному свету [96].

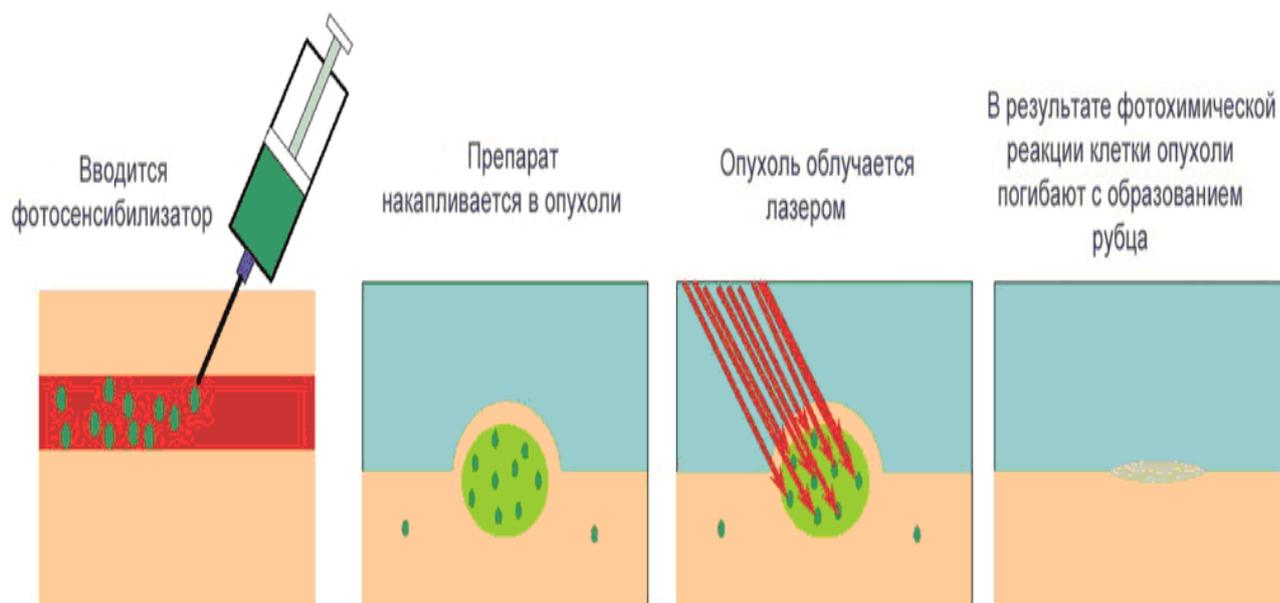


Рисунок 1.15 – Схема процедуры ФДТ [96]

При терапевтическом лечении ФДТ используется как простой и легко контролируемый метод дезинфекции, позволяющий медикам быстро уничтожать бактерии, создавая тем самым оптимальные условия для дальнейшего выполнения операции и повышая результаты в большом количестве случаев. На основе принципов ФДТ создан оптимальный метод лечения (фотоактивируемая дезинфекция – ФАД), приводящий к уничтожению практически всех бактерий в пораженных тканях. Эта прогрессивная методика в последние годы получила распространение в развитых странах, во-первых, благодаря разработке специальных мягких лазеров, с помощью которых можно проводить терапию, не нагревая ткани, во-вторых, благодаря созданию нетоксичных фотосенсибилизаторов (употребляется также термин "фотосенситаза"), – препаратов способных накапливаться в патологически измененных клетках (точнее в их мембранах) и интенсивно выделять синглетный кислород под действием лазерного света.

В исследованиях [4,97,98] показано успешное использование борфторидных комплексов дипирролилметенов в качестве фотосенсибилизаторов. Введение различных заместителей (чаще всего галогеновых) в структуру комплексов позволяет получить долгоживущее излучение триплетных состояний, что необходимо для дальнейшего взаимодействия с молекулами кислорода. Как

отмечают авторы [4], существующие агенты для ФДТ на основе порфиринов проникают в пораженные ткани лишь на несколько миллиметров, следовательно, подходят только для поверхностно локализованных опухолей или требуют эндоскопического вмешательства. Кроме того, данные соединения требуют длительного лазерного облучения, что часто приводит к их фоторазрушению и осложнениям при лечении. Использование комплексов BODIPY позволит избежать указанных недостатков благодаря их уникальным оптическим свойствам (достаточно высокие коэффициенты экстинкции в длинноволновой области для более глубокого проникновения в ткани, хорошая излучательная способность и фотостабильность).

Также известно, что дипирролилметеновые красители, внедренные в полиметилметакрилат, используются в качестве полимерного оптического элемента (ПОЭ) в высокоэнергетических медицинских лазерах фирмы Континуум. Такие лазеры нашли широкое клиническое применение в медицинской практике. В частности в дерматологии и косметической хирургии твердотельные лазеры с хорошими клиническими результатами используются для удаления татуировок, пигментных пятен, волос, обработки кровеносных сосудов, следов повреждения кожи и другое [99].

Большой интерес для науки и практики представляют гибридные материалы, полученные путем взаимодействия борфторидных производных дипирролилметенов, имеющих ценные физико-химические характеристики, в частности, спектральные и фотофизические, с природными и синтетическими полимерами. Это создает возможность, с одной стороны, создания новых перспективных материалов, с другой – детализировать представления о механизмах взаимодействия низкомолекулярных соединений с полимерами. Последнее позволяет проводить скрининг лекарственных препаратов на противораковую, антиоксидантную и другие виды биологической активности.

1.3 Заключение по главе 1

На сегодняшний день становится очевидным, что дипирролилметеновые соединения и их аналоги составляют чрезвычайно интересное семейство соединений, обладающих уникальным набором физико-химических свойств, к важнейшим из которых следует отнести структурно - конформационную инвариантность, высокую хромофорную активность, способность к комплексообразованию. Именно эти свойства определяют полезные для практики характеристики данных соединений.

Накопленный к настоящему времени богатый материал по указанным выше свойствам дипирролилметенов нуждается в подробной систематизации и классификации. До сих пор еще остается открытыми или требуют обобщения на базе единой теоретической платформы многие важные аспекты химии данных соединений. В представленном литературном обзоре приведены основные возможности применения соединений из класса BODIPY, причем большинство из предлагаемых для этих целей структур еще не изучались. Систематическое исследование спектроскопических, генерационных, сенсорных свойств дипирролилметенов, а также установление взаимосвязи с их молекулярным строением позволит разрешить проблему развития новых направлений практического использования данных комплексов.

Все это делает изучение зависимости физико-химических свойств комплексов дипирролилметенов от их структуры в различных агрегатных состояниях и условиях среды с целью создания материалов для оптических устройств задачей с высокой степенью актуальности.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования был выбран ряд новых производных борфторидных комплексов дипирролилметенов (дипирринов) (BODIPY) с заместителями различного строения. Структурные формулы и обозначения изученных соединений приведены на рисунке 2.1.

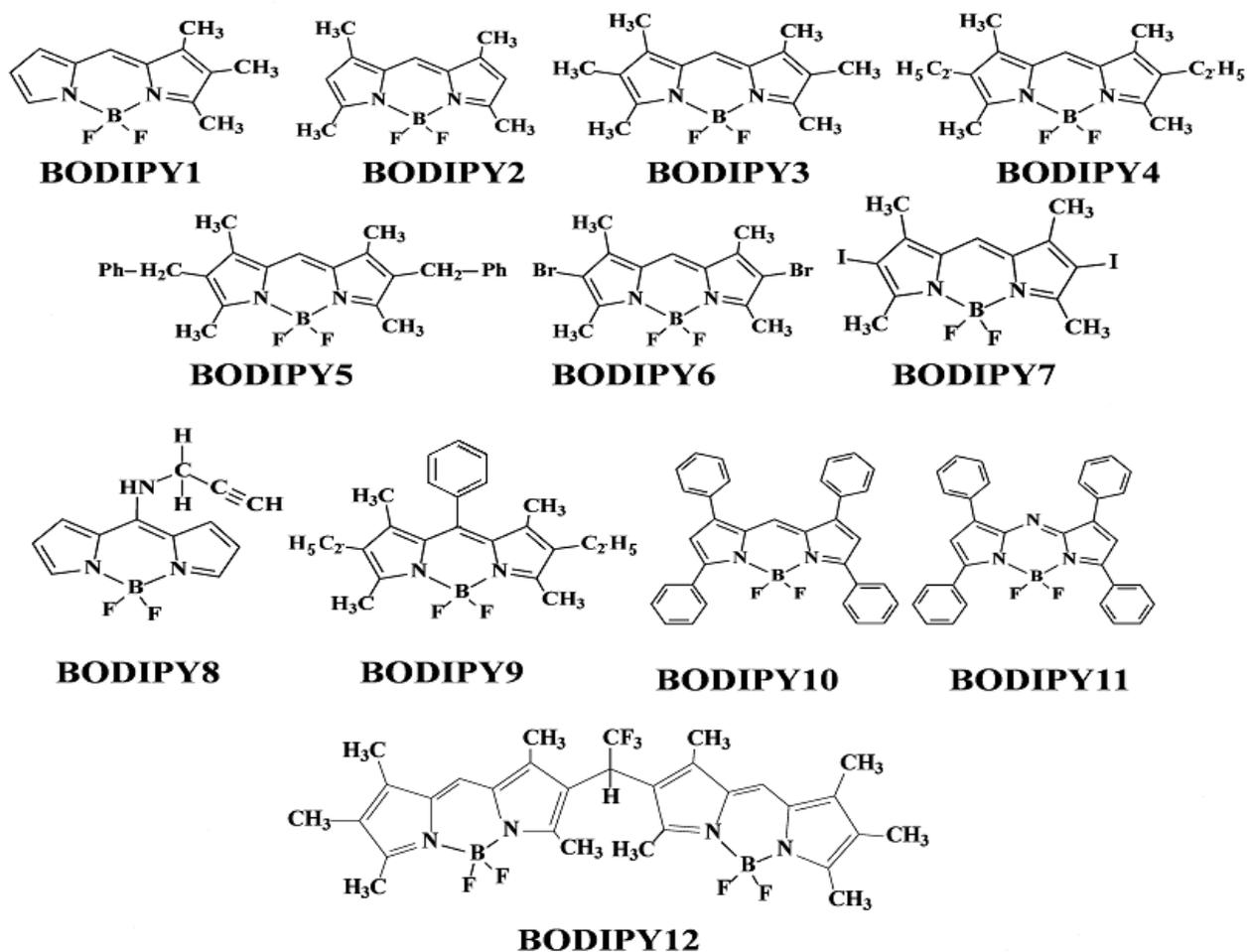


Рисунок 2.1 – Структурные формулы и обозначения изученных соединений: BODIPY1 – триметил-BODIPY, BODIPY2 – тетраметил-BODIPY, BODIPY3 – гексаметил-BODIPY, BODIPY4 – тетраметил-диэтил-BODIPY, BODIPY5 – тетраметил-добензен-BODIPY, BODIPY6 – дибром-тетраметил-BODIPY, BODIPY7 – дийод-тетраметил-BODIPY, BODIPY8 – мезо-пропаргиламино-BODIPY, BODIPY9 – мезо-фенил-тетраметил-диэтил-BODIPY, BODIPY10 – тетрафенил-BODIPY, BODIPY11 – мезо-аза-тетрафенил-BODIPY, BODIPY12 – декаметил-бис- BODIPY

Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН (г.Иваново) по известным из литературы и разработанным в г. Иваново методикам с соблюдением контроля чистоты соединений методами масс-спектрометрии, тонкослойной хроматографии и ИК спектроскопии [22,30,100,101,102].

Среди данных комплексов мы выделили несколько групп для сравнения свойств.

- Алкил-замещенные BODIPY с различным числом метильных, бензильных и этильных групп в β -положении, в том числе биядерный комплекс декаметил-бис- BODIPY;
- Галоген-тетраметил-замещенные комплексы;
- Комплексы с различным замещением в мезо-положении: мезо-фенил, мезо-пропаргиламино-, мезо-аза-тетрафенил. В последние годы в литературе широко обсуждаются производные BODIPY именно с заместителями в мезо – положении как в качестве лазерно-активных сред [1,103,104,105,106], так и для использования в других оптических устройствах, что повышает актуальность данных исследований, особенно по фотостабильности.

В качестве растворителей использовались неосушенный этанол (96%), циклогексан и этилацетат марки ХЧ. Добавки соляной кислоты HCl (насыщенный раствор газообразного HCl в воде с концентрацией 10.6 M) применялись для оценки стабильности комплексов в протонодонорных средах.

2.2 Методика изготовления полимерных матриц на основе BODIPY

В данной работе также были приготовлены твердотельные полимерные объемные образцы на основе чистого полиметилметакрилата (ПММА), окрашенные соответствующими BODIPY, а также с добавлением в ПММА на стадии синтеза наноразмерных частиц полиэдрального олигомерного силсесквиоксана (8MMA-POSS, «Hybrid Plastics»). Кроме этого, были приготовлены полимерные пленки толщиной несколько микрон на основе

поли[пропилметакрил-гептаизобутил-полиэдрального силсесквиоксан-стирола] – (POSS-полимера, «Sigma-Aldrich») с внедренными в них BODIPY-производными.

Для приготовления матриц на основе ПММА метилметакрилат (ММА) очищался вакуумной перегонкой в токе аргона, в качестве инициатора полимеризации в раствор ММА вводился динитрил азо-бис(изомасляной кислоты)–(АИБН), который предварительно перекристаллизовывался из метанола. Красители вначале растворялись в небольшом количестве ММА. Отдельно готовились смеси либо ММА+АИБН, либо ММА+АИБН + 8ММА-POSS (13 весовых %), которые размешивались на магнитной мешалке под аргоном. 8ММА-POSS представляет из себя наноразмерные частицы с диаметром 0.5–4 нм (рисунок 2.2 (а)).

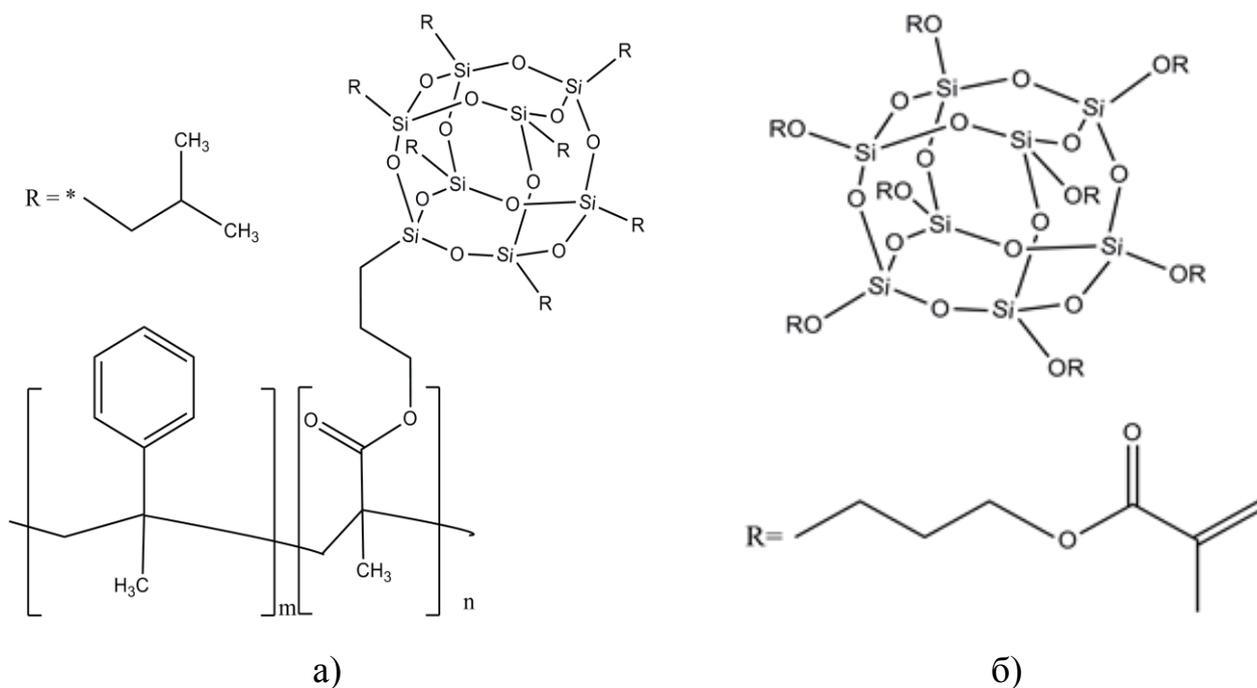


Рисунок 2.2 – а) Структурная формула поли[пропилметакрил-гептаизобутил-полиэдрального силсесквиоксана-со-стирола] – POSS-полимера, POSS: 15 весовых %; б) структурная формула 8ММА-POSS

К полученным смесям одинакового объема добавлялся одинаковый объем раствора BODIPY в ММА в расчете на конечную концентрацию 0.5 мМ. После смешивания все еще раз продувалось сухим аргоном, фильтровалось через фильтры 0.2 мкм и заливалось в цилиндрические пролилпропиленовые контейнеры диаметром 1.3 см, в которых проводилась полимеризация. Контейнеры

герметично упаковывались, помещались в термостат и выдерживались 2 суток при температуре 45° С. Затем температура медленно повышалась до 80° С, после чего так же медленно снижалась до комнатной.

Твердотельные окрашенные заготовки разрезались перпендикулярно оси на цилиндры высотой 1–1.3 см, на которых параллельно оси и перпендикулярно основаниям вырезалась плоскость размером $\cong 1.3 \times 1$ см², в которую производится накачка образца. После этого вырезанная плоскость и основания цилиндров шлифовались и полировались до зеркального качества.

Кроме объемных блоков были приготовлены твердотельные полимерные пленки на основе POSS-полимера (Sigma-Aldrich), в состав мономерного звена которого входит тоже полиэдральный силсесквиоксан в количестве 15 весовых % (рисунок 2.2 (б)). Пленки наносились методом spin-coating из раствора соответствующего BODIPY в циклогексане или в этилацетате с добавлением POSS-полимера в этих же растворителях в количестве 50 мг/мл. Концентрация красителей в растворе составляла 0.5–1 мМ. POSS-полимер набухал в растворах BODIPY в течение суток при непрерывном перемешивании, затем вязкий однородный раствор наносился на стеклянные подложки и центрифугировался со скоростью 2000 об/мин в течение 20–30 секунд (рисунок 2.3).

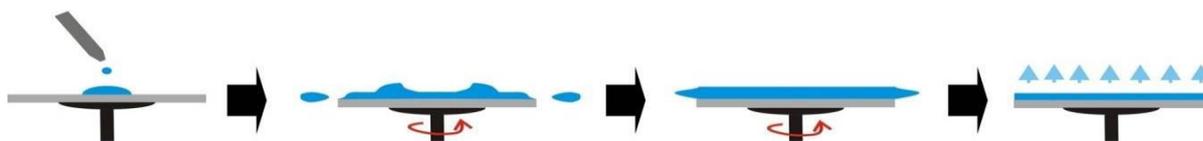


Рисунок 2.3 – Схема изготовления полимерных пленок методом spin-coating

Таким образом последовательно наносилось 1, 2 или 3 слоя, после чего пленки сушились на воздухе в течение суток. Толщина пленки измерялась с помощью профилометра MicroXAM («KLA-Tencor») и составляла от 4 до 8 мкм [107].

Кроме этого, для изучения сенсорных характеристик галогенпроизводных BODIPY были приготовлены твердотельные полимерные матрицы на основе

газопроницаемой метилцеллюлозы с различным содержанием красителя (рисунок 2.4).

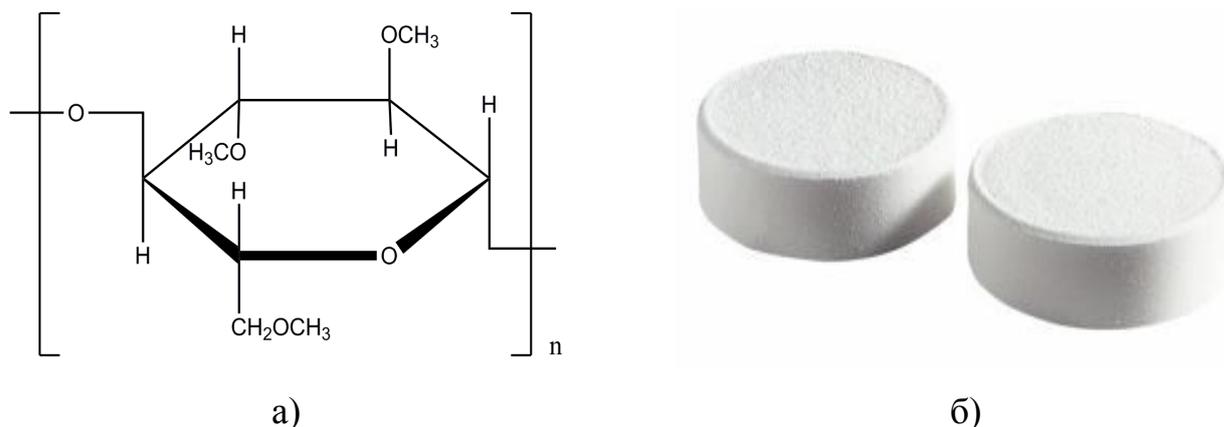


Рисунок 2.4 – а) Структурная формула метилцеллюлозы; б) внешний вид полученных образцов (таблетки диаметром 7 мм, толщиной до 2 мм) на основе метилцеллюлозы

2.3 Методы исследования

2.3.1 Измерение спектрально-люминесцентных характеристик

Спектрально-люминесцентные характеристики растворов и твердотельных матриц измерялись с помощью спектрометров CM2203 («Solar») и Cary Eclipse («Varian»).

Электронные спектры поглощения измерены на спектрометре CM2203. Профессиональный стационарный спектрометр CM2203 обеспечивает высокочувствительные и стабильные измерения спектров поглощения, возбуждения, испускания, синхронных, поляризации, температурных, квантового выхода жидких и твердых образцов. Источником света служит ксеноновая дуговая лампа (150 Вт) высокого давления. Она обеспечивает почти непрерывный спектр излучения в области 200-800 нм.

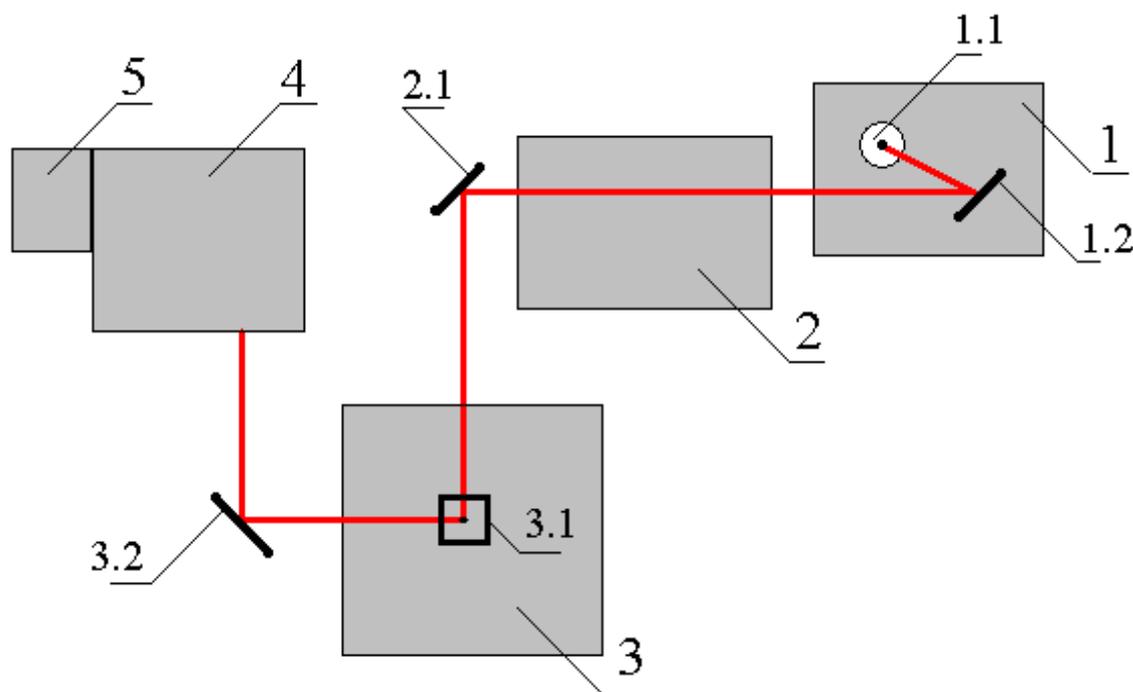


Рисунок 2.5 – Оптическая схема спектрофотометра «СМ2203»:

1 – осветитель, 1.1 – источник излучения, 1.2 – эллипсоидное фокусирующее зеркало, 2 – монохроматор возбуждения; 2.1 – тороидальное зеркало, 3 – кюветное отделение, 3.1 – кювета с образцом, 3.2 – тороидальное зеркало, 4 – монохроматор регистрации; 5 – фотоприемное устройство

Принципиальная схема спектрометра СМ2203 представлена на рисунке 2.5. Монохроматизация светового потока осуществляется дифракционными решетками. В качестве приемников света используются фотоумножители. Для размещения кювет служит однопозиционный термостатируемый термоэлементом Пельтье кюветодержатель с возможностью перемешивания исследуемых растворов с помощью магнитной мешалки. В отделение для размещения образцов при необходимости могут быть установлены поляризаторы, произведен быстрый демонтаж кюветодержателя и установка вспомогательных модулей: держателя для твердых образцов, криостата, хроматографической приставки, проточной кюветы [108,109].

Спектры люминесценции при комнатной температуре (300К) и температуре жидкого азота (77К) измерены на спектрофлуориметре Cary Eclipse с криостатом Optistat DN («Oxford Instrument»). Данный прибор создан с применением

полностью отражающей оптики с кварцевым покрытием. Геометрия горизонтального пучка обеспечивает максимальную эффективность светоотдачи освещенной части пробы, а применение оптики Шварцшильда - максимальную эффективность использования источника света.

Принципиальная схема спектрофлуориметра Cary Eclipse представлена на рисунке 2.6.

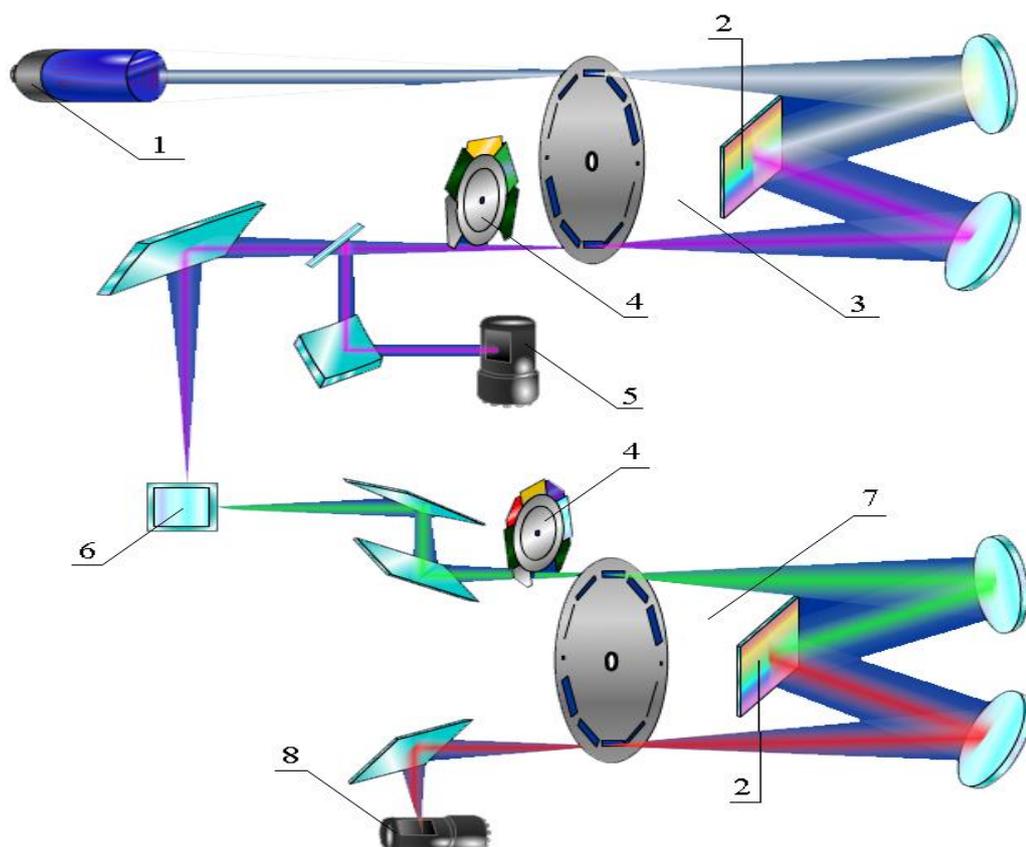


Рисунок 2.6 – Оптическая схема спектрофотометра «Cary Eclipse»:

1 – импульсная Хе-лампа с длительностью импульса 2-3 мкс; 2 – дифракционные решётки; 3 – монохроматор возбуждения люминесценции; 4 – фильтры; 5 – анализатор интенсивности падающего излучения (кремниевый диод); 6 – кювета с образцом; 7 – монохроматор регистрации люминесценции; 8 – фотоэлектронный умножитель

В Cary Eclipse используется пульсирующая ксеноновая лампа с продленным временем жизни. Лампа включается только в момент сбора данных, что позволяет работать с пробами, которые могут разрушаться под действием света. Сочетание мощности светового импульса лампы со светособирающей оптикой

Шварцшильда обеспечивает максимальную чувствительность прибора, повышает светоотдачу более чем в 100 раз и дает возможность работать даже при открытом кюветном отделении. Высокая скорость сканирования позволяет собирать полный спектр менее чем за 30-40 секунд, экономит время исследователя и дает возможность изучения быстрых процессов [110].

Среди возможностей ПО Cary Eclipse - программное регулирование напряжения ФЭУ, позволяющее изменять оптическое разрешение без изменения параметров спектральных щелей, а также автоматическая рассылка результатов измерений и информации о состоянии эксперимента по электронной почте. ПО осуществляет сканирование по спектрам возбуждения и эмиссии, а также в режиме синхронного сканирования со сбором трехмерных массивов данных.

Кроме того, Cary Eclipse позволяет измерять времена жизни долгоживущего (от 1 мкс до 10 с) излучения. Данная функция заложена в устройстве флуориметра при работе с модулем Simple Reads. В режиме измерения фосфоресценции после возбуждения регистрируется интенсивность испускания через заданные промежутки времени. В коллективе разработана компьютерная программа, позволяющая обрабатывать измерения и определять времена жизни на основании анализа кривой затухания долгоживущего излучения. Кривая затухания может иметь чисто экспоненциальный характер и тогда логарифмическое преобразование интенсивности на выбранной длине волны регистрации (максимум фосфоресценции или замедленной флуоресценции) в зависимости от времени задержки представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой характеризует сумму излучательной и безызлучательной констант затухания излучения, а ее обратная величина $(1/(k_{ph}+k_{ts}))$ – время жизни излучающего состояния. В более общем случае затухание люминесценции может являться суперпозицией экспонент $I(t)=A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2) + \dots A_n\exp(-t/\tau_n)$, а ее логарифмическое преобразование представляет ломаную линию. Коэффициенты затухания и времена жизни находятся из анализа каждого прямого участка полученной кривой.

2.3.2 Измерение свойств возбужденных состояний

Основным методом исследования свойств возбужденных состояний являлся наносекундный импульсный фотолиз. Установка, разработанная в лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск), подробно описана в работе [111]. Источником возбуждения является вторая (532 нм) гармоника Nd:YAG-лазера с длительностью импульса 5 нс и энергией в импульсе 0.1 - 10 мДж. Источником зондирующего света служит ксеноновая лампа ДКСШ-150. Возбуждающий и зондирующий свет падают на кювету с образцом под небольшим углом ($\approx 2^\circ$) зондирующий свет после образца проходит через монохроматор и преобразуется в электрическую форму с помощью ФЭУ-84, сигнал которого проходит на широкополосный усилитель. Далее с помощью АЦП из суммы сигналов промежуточного поглощения и зондирующего света вычитается постоянная засветка, сигнал промежуточного поглощения усиливается и поступает на компьютер. Чувствительность установки по оптической плотности – до $5 \cdot 10^{-4}$, спектральный диапазон 300-750 нм, временное разрешение – 50 нс.

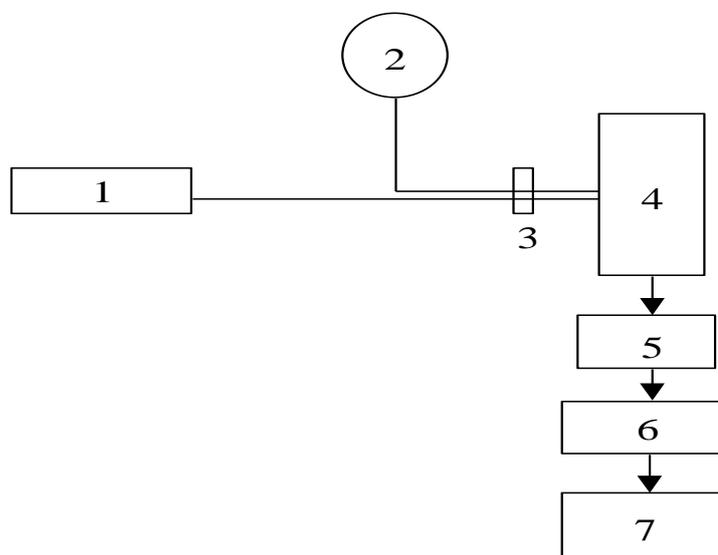


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема установки лазерного импульсного фотолиза:

1 – Nd:YAG-лазер (532, 355, 266 нм); 2 – ксеноновая зондирующая лампа; 3 – кварцевая кювета с образцом; 4 – монохроматор; 5 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); 6 – аналого-цифровой преобразователь (АЦП), 7 – персональный компьютер

Спектры флуоресценции и временные параметры флуоресценции были зарегистрированы на спектрофлуориметре FLSP920 (“Edinburg Instruments”). В качестве стационарного источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа Хе900, кинетические кривые флуоресценции были получены методом счета фотонов с использованием диодного лазера EPLED-375 ($\lambda_{\text{ex}} = 375$ нм, длительность импульса 60 пс) и лазерного диода LED-560 ($\lambda_{\text{ex}} = 560$ нм, длительность импульса 1.6 нс) в качестве импульсных источников.

Все эксперименты проводились в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см при температуре 298 К, в качестве растворителя использовался химически чистый этанол. При необходимости, растворы барботировались током аргона высокой чистоты для удаления растворенного кислорода.

2.3.3 Измерение лазерных, фотохимических и нелинейно-оптических характеристик

Лазерные (КПД и $\lambda_{\text{ген}}$), фотохимические (квантовый выход фотопревращений, ресурс работы) и нелинейно-оптические (пропускание мощного излучения) характеристики изучались при возбуждении 2^{ой} ($\lambda = 532$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 15$ нс) и 3^{ей} ($\lambda = 355$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 12$ нс) гармониками Nd:YAG-лазера (LQ129, и LQ529 («Solar»)), с горизонтальным и вертикальным направлением колебаний электрического вектора, соответственно, в излучении соответствующей гармоники).

Nd:YAG лазер — твердотельный лазер. В качестве активной среды используется алюмоиттриевый гранат («YAG», $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) с добавками неодима (Nd). Благодаря большой теплопроводности и однородности алюмоиттриевых кристаллов, в АИГ-Nd-лазерах легко реализуется непрерывный режим работы. Генерация происходит на длине волны 1064 нм. Однако наибольшую мощность можно получить при работе в режиме модуляции добротности. Благодаря большой мощности, из импульса с длиной волны 1064 нм на нелинейном

кристалле можно получить импульс с длиной волны вдвое, втрое, вчетверо (и т. д.) короче, например: 532 нм, 355 нм, 266 нм, 213 нм и т.д. [112,113].



Рисунок 2.8 – YAG -Nd лазер

Одной из очевидных преимуществ лазера является его абсолютная механическая стабильность и устойчивость.

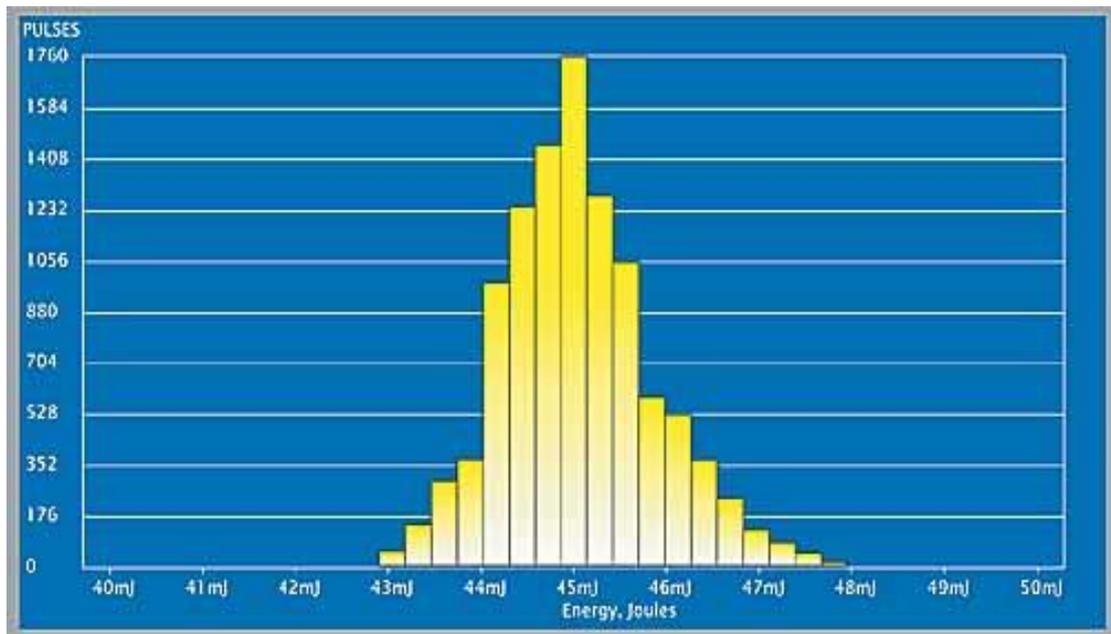


Рисунок 2.9 – Гистограмма стабильности импульса излучения YAG-Nd лазера с генератором третьей гармоники. Длина волны лазерного излучения 355нм, частота следования импульсов 50Гц

Принципиальная схема экспериментов с использованием лазерного возбуждения представлена на рисунке 2.10.

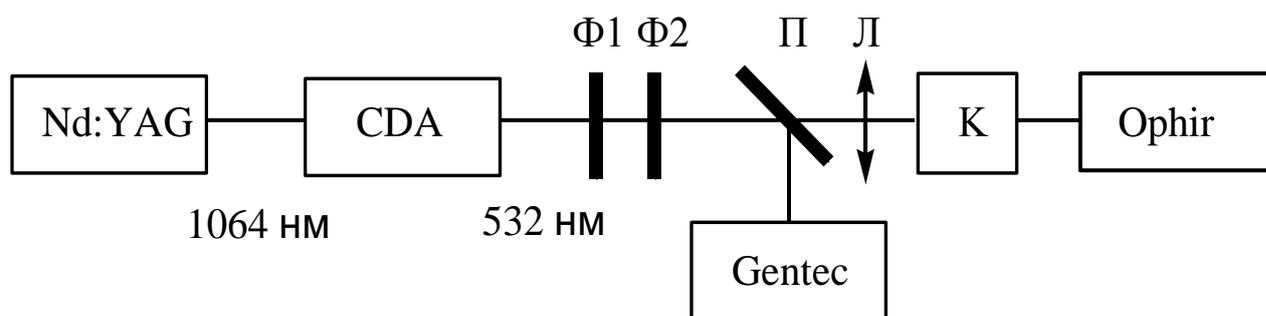


Рисунок 2.10 – Схема экспериментальной установки для исследования поглощения при различных интенсивностях возбуждающего излучения на длине волны 532 нм. CDA – нелинейный кристалл с термостатом, Ф1 – фильтр для отсеечения излучения с $\lambda=1064$ нм, Ф2 – нейтральные фильтры для изменения интенсивности излучения второй гармоники, П – делительная пластина, Л – длиннофокусная линза ($f=250$ мм), К – кювета с исследуемым раствором ($l=10$ мм), Nova II («Ophir Optronics» Израиль) и Duo («Gentec Electro-Optics, Канада») – измерители энергии лазерного излучения

Для измерения генерационных характеристик BODIPY-производных пучок накачки фокусировался цилиндрическими линзами на кювету с раствором исследуемого вещества в прямоугольник с размерами $0,8 \times 0,09$ см. Генерация растворов возбуждалась в неселективном резонаторе длиной 1,5-2 см, образованном глухим зеркалом и выходной гранью прямоугольной кюветы, либо объемного твердотельного образца при поперечном варианте возбуждения. При необходимости возбуждающее излучение ослаблялось нейтральными фильтрами. Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями Nova II («Ophir Optronics») и Duo («Gentec Electro-Optics»). Спектры генерации измерены с помощью оптоволоконного CCD лазерного спектрометра AvaSpec-2048-2 («Avantes») с погрешностью 0,5 нм.

При возбуждении твердотельных тонкопленочных образцов, окрашенных BODIPY внешний резонатор отсутствовал, усиленное вынужденное излучение формировалось в резонаторе типа «зиг-заг», работающем по принципу полного внутреннего отражения, и выходило в обе стороны. Длина возбуждающей полосы на пленке составляла 1,4 см.

Для исследования фотохимических превращений под действием мощного импульсного излучения использовался как генерационный режим излучения, так и для некоторых растворов режим флуоресцентного излучения изученных комплексов в отсутствие резонатора при измененной фокусировке накачки по методике, описанной в [59].

2.3.4 Измерение сенсорных свойств

Для изучения сенсорных свойств твердотельных образцов в лаборатории лазерной физики Сибирского физико-технического института ТГУ была разработана экспериментальная установка (рисунок 2.11) на основе спектрометра CM2203 («Solar»), которая состоит из устройства формирования потока газовой смеси УФПГС-4, газовой кюветы с исследуемым образцом, размещенной в кюветном отделении приставки для твердотельных образцов спектрометра CM2203, и персонального компьютера. Принцип работы УФПГС-4 заключается в создании потоков исходных газов с заданным объемным расходом и их перемешивании до однородного по составу потока газовой смеси.

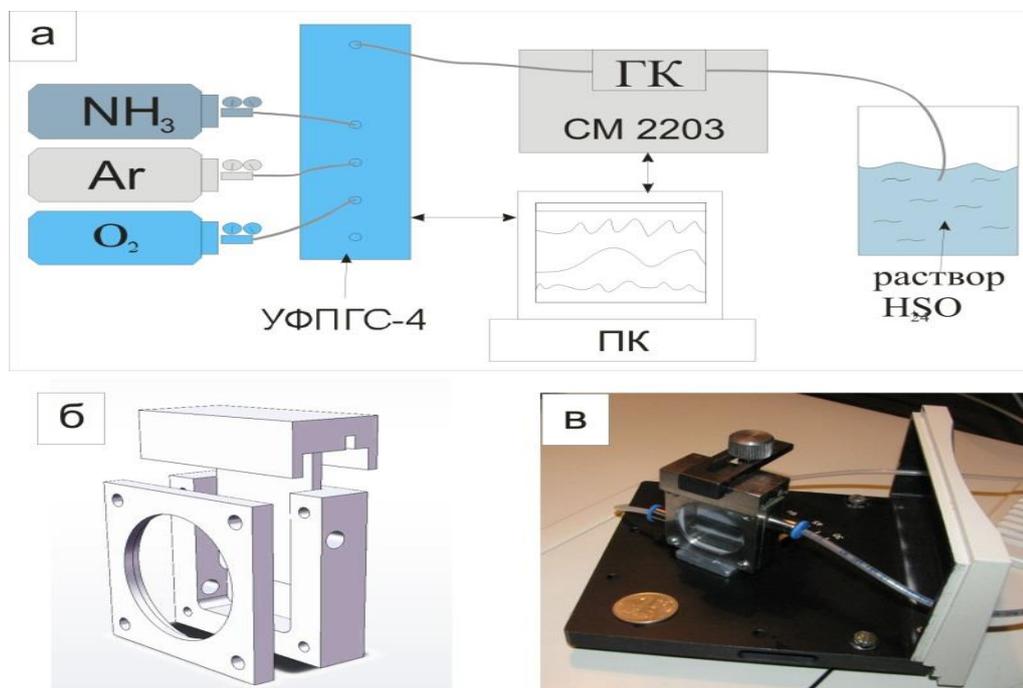


Рисунок 2.11 – а) Схема установки для исследования сенсорных свойств люминофоров на основе спектрофотометра CM2203; б) схема газовой кюветы; в) фотография снятой газовой кюветы

В устройстве используются регуляторы расхода газов, имеющие большой динамический диапазон регулировки потока и малое время установления заданного значения величины потока. Устройство оснащено USB-интерфейсом и работает под управлением персонального компьютера. С помощью УФПГС-4 можно создавать газовые смеси до 4 компонентов с заданными концентрациями. Основные технические характеристики УФПГС-4 приведены ниже:

- входное давление исходных газов: 0,5-0,6 МПа (5-6 атм);
- выходное давление газовой смеси: 0-0,3 МПа (0-3 атм);
- количество исходных газов: 4;
- диапазон расходов газов: 0,1-1300 см³/мин;
- диапазон концентраций компонентов газовой смеси: от 10 ppm до 10 % (с предварительно разбавленными смесями) от 100 ppm до 100 % с чистыми газами;
- погрешность задания и регулирования состава и расхода газовой смеси: не более 2 % [114,115].

В качестве газа-аналита в данной работе используется чистый кислород или смесь аргона с кислородом, газа-разбавителя – аргон, подаваемый из баллонов.

Образцы сенсорного материала (твердотельные матрицы и пленки) помещают в герметичную газовую кювету, сделанную из нержавеющей стали с отполированной внутренней поверхностью. В боковых стенках кюветы сделано два отверстия для подачи и вывода газовой смеси. В переднюю стенку кюветы вмонтировано кварцевое окно, через которое проходит возбуждающее излучение на образец и излучение от сенсорного образца. Регистрация люминесцентного излучения осуществлялась под углом 60° к возбуждающему излучению.

Элементы газовой системы соединены между собой с помощью полимерных трубок с внутренним диаметром 1 мм.

2.4 Аналитическая обработка результатов

2.4.1 Спектрально-люминесцентные характеристики

На основании измеренных спектров поглощения и излучения определялись основные спектроскопические величины.

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, интенсивности падающего и прошедшего через образец света связаны с характеристиками поглощения вещества:

$$I = I_0 \cdot e^{-Kl}, \quad (1)$$

где I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего света, K – молярный коэффициент поглощения в см^{-1} , l – толщина кюветы в см, ($Kl = -\ln I/I_0$).

Пропускание слоев раствора (T) определяется отношением прошедшей и падающей интенсивности света:

$$T = I/I_0. \quad (2)$$

Оптическая плотность (D) – десятичный логарифм обратной величины пропускания:

$$D = \lg(1/T) = \lg(I_0/I) = K \cdot l = 2,3 \cdot C \cdot \epsilon, \quad (3)$$

где C – концентрация молекул в моль/л, ϵ – коэффициент экстинкции, 2,3 – множитель при переходе к десятичному логарифму.

Зависимость D , ϵ от длины волны падающего света называется спектром поглощения и для сложных органических соединений представляет собой набор широких полос.

Другими характеристиками спектра являются длина волны, соответствующая максимуму полосы - λ_{max} , измеряемая в нм (10^{-9}м), волновое число - $\nu_{\text{max}} = 1/\lambda_{\text{max}}$, измеряемое в см^{-1} , и частота излучения $\nu = c/\lambda_{\text{max}}$ (с^{-1}). Это характеристики электронно-колебательного перехода в соответствующей молекуле с наиболее вероятным значением энергии такого перехода. Полуширина полосы поглощения $\Delta\lambda_{1/2} = 1/\lambda_2 - 1/\lambda_1$ – определяет ширину полосы на половине интенсивности в максимуме (λ_1 и λ_2 – значения длин волн в см^{-1} ,

соответствующие $D_{\max}/2$). На основании этих характеристик можно определить энергию наиболее вероятно поглощаемого кванта:

$$E_{\max}=h\nu, \quad (4)$$

где $h=6,34 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, а $\nu=c/\lambda_{\max}$ – частота колебаний в световой волне, соответствующей максимуму поглощения.

После поглощения кванта молекула спонтанно (без вынужденного излучения) переходит в основное состояние с излучением, мощность которого выражается следующим равенством:

$$W_{10}=h\nu_{10} \cdot N_1 \cdot A_{10}, \quad (5)$$

где N_1 – заселенность верхнего (возбужденного) уровня (концентрация), $A_{10}=k_{\text{rad}}$ – коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения (радиационная константа – k_{rad}), отражающий вероятность спонтанного перехода $S_1 - S_0$ в отсутствие безызлучательных процессов (т.е. число актов излучения в секунду). Единица измерения радиационной константы [с^{-1}]. Время, за которое произойдет такой переход, - $\tau_{\text{rad}}=1/A_{10}=1/k_{\text{rad}}$, называется радиационным временем жизни. Если вся поглощенная энергия дезактивируется только путем излучения, радиационное время жизни можно приближенно оценить по формуле:

$$\tau_{\text{rad}}=1/A_{10}=3,4 \cdot 10^8 / (\nu_{\max}^2 \cdot \epsilon_{\max} \cdot \Delta\lambda_{1/2}), \quad (6)$$

при этом ν и $\Delta\nu$ выражается в см^{-1} , а ϵ_{\max} в [$\text{л/моль} \cdot \text{см}$], тогда время жизни – в секундах. Величина $1/\tau_{\text{rad}}$ определяет радиационную константу, измеряется в с^{-1} , и характеризует вероятность излучения в отсутствие безызлучательных переходов.

Физическая константа, характеризующая люминесцентные свойства молекулы, является разницей длин волн максимумов спектров поглощения (или возбуждения) и флуоресценции:

$$\Delta\nu = \nu_{\max}^{\text{погл}} - \nu_{\max}^{\text{фл}}. \quad (7)$$

Эта константа называется сдвигом Стокса и характеризует долю энергии, переходящую в тепло за время существования возбужденного состояния молекулы до ее перехода в основное электронное S_0 -состояние [116,117,118]. Большая величина Стоксова сдвига соответствует большей перестройке

геометрии при переходе молекулы из франк-кондоновского во флуоресцентное состояние и безызлучательной потере энергии возбуждения.

Квантовый выход люминесценции является важной характеристикой спектрально-люминесцентных свойств молекул. В данной работе квантовый выход определялся относительным методом путем сравнения спектров люминесценции соединения-эталона и образца. Эталон, возбуждаемый на той же длине волны, что и исследуемое соединение, имел близкое к нему поглощение и выбирался таким образом, чтобы его спектры люминесценции перекрывались со спектрами люминесценции исследуемых образцов, чтобы чувствительность аппаратуры и геометрия возбуждения не изменялась. В качестве соединения-эталона использовались этанольные растворы красителя R6G и нильского синего, для квантового выхода фосфоресценции – ZnTPP [117,119,120]. Расчет производился по формуле:

$$\gamma_{\text{фл}} = \gamma_{\text{эм}} \times \frac{\left(\int F_X(\nu) d\nu \right)}{\left(\int F_{\text{ЭТ}}(\nu) d\nu \right)} \times \frac{(K_{\text{ЭТ}})}{(K_X)} \times \frac{(n_X^2)}{(n_{\text{ЭТ}}^2)}, \quad (8)$$

где $\gamma_{\text{ЭТ}}$ – квантовый выход эталона, $\frac{\left(\int F_X(\nu) d\nu \right)}{\left(\int F_{\text{ЭТ}}(\nu) d\nu \right)}$ – отношение площадей под

кривыми спектров флуоресценции исследуемого раствора и эталонного, $n_{\text{ЭТ}}$ и n_X , $K_{\text{ЭТ}}$ и K_X – показатели преломления и поглощения на длине волны возбуждения эталонного и исследуемого раствора [117,121,122].

2.4.2 Характеристики возбужденных состояний

Характеристики возбужденных состояний получены методом импульсного фотолиза, который основан на создании за короткий промежуток времени с помощью импульса света неравновесных условий в реакционной системе. С помощью данного метода можно проводить изучения быстрых фотохимических и фотофизических процессов, а также регистрировать образование короткоживущих возбужденных состояний молекул. К таким состояниям относятся триплеты молекул, время жизни в растворах которых составляет от 10^{-7}

до 10^{-2} с. Метод импульсного фотолиза позволяет непосредственно следить за состояниями триплетных молекул.

Полученная информация о произошедших после возбуждения изменениях спектров свидетельствует об изменении геометрии и электронной структуры. Время, в течение которого происходят изменения спектральных характеристик, характеризует времена жизни возбужденных поглощающих состояний. Для этого в течение возбуждающего импульса измеряется поглощение возбужденного раствора на разных длинах волн в разные промежутки времени с момента возбуждения.

Обработка полученных характеристик триплетных состояний проводилась с помощью программ Origin 8 и Microsoft Excel. Для этого строились зависимости поглощения возбужденных молекул от интенсивности возбуждения. При низких энергиях возбуждения выход T-T поглощения (оптическая плотность в максимуме T-T поглощения в зависимости от интенсивности возбуждения) линейно зависел от энергии возбуждения, что позволило определить произведение квантового выхода триплетного состояния на разницу коэффициентов поглощения триплетного и основного синглетного состояний $\phi_T(\epsilon_T - \epsilon_{S0})$, где ϕ_T – квантовый выход триплетных состояний, $(\epsilon_T - \epsilon_{S0})$ – разница коэффициентов поглощения триплетного и основного синглетного состояний.

При высоких энергиях возбуждения наблюдался выход сигнала на насыщение как в максимуме T-T поглощения, так и в максимуме полосы основного состояния. Предполагая, что при насыщении происходит полная конверсия основного синглетного в триплетное состояние, можно, зная амплитуду сигнала на насыщении ($\Delta A_{\text{нас}}$), концентрацию ($[S_0]$) и известную величину коэффициента поглощения основного состояния (ϵ_{S0}) найти неизвестное значение коэффициента T-T поглощения (ϵ_T):

$$\Delta A_{\text{нас}} = [S_0](\epsilon_T - \epsilon_{S0})l. \quad (9)$$

Кинетика гибели триплетных состояний в частично обескислороженных растворах определяется двумя основными процессами: T-T аннигиляцией и тушением остаточным кислородом:



где S_0 – молекула комплекса в основном состоянии, S_1 – молекула комплекса в нижнем возбужденном синглетном состоянии, T_1 – молекула комплекса в нижнем возбужденном триплетном состоянии, O_2 – молекула кислорода.

В случае данных реакций наблюдаемая константа скорости (k_{obs}) гибели триплетных состояний, вычисленная из обработки начального участка кинетических кривых по закону первого порядка, будет иметь вид:

$$k_{obs} = k_{O_2}[O_2] + \frac{k_{T-T}(2 - \phi_T)}{(\epsilon_T - \epsilon_{S_0}) \times l} \Delta A_0, \quad (12)$$

где ϵ_T , ϵ_{S_0} – коэффициенты поглощения триплетного и основного состояния на длине волны регистрации кинетических кривых, соответственно. Появление параметра ϕ_T связано с возможностью конверсии S_1 состояния, образовавшегося в реакции T-T аннигиляции в триплетное состояние.

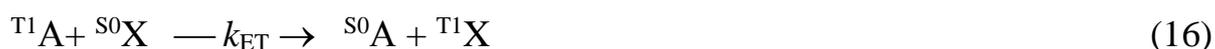
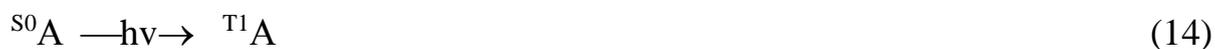
При линейной зависимости k_{obs} от начальной амплитуды T-T поглощения (ΔA_0), можно определить величину константы скорости аннигиляции триплетов как тангенс угла наклона этой зависимости:

$$\frac{k_{T-T}(2 - \phi_T)}{(\epsilon_T - \epsilon_{S_0}) \times l}, \quad (13)$$

где ϵ_T , ϵ_{S_0} – коэффициенты поглощения триплетного и основного состояния на длине волны регистрации кинетических кривых, соответственно [123,124].

Для определения квантовых выходов и коэффициентов поглощения T-состояний для соединений, демонстрирующих низкую эффективность интеркомбинационной конверсии при прямом возбуждении, используется метод T-T переноса энергии с применением стандартного соединения (A) в качестве

донора триплетной энергии [125]. В случае, когда выход триплетных состояний не очень велик и вкладом Т-Т аннигиляции можно пренебречь, основными процессами, наблюдаемыми при возбуждении стандартного соединения в присутствии одного из изучаемых соединений (X) будут следующие реакции:



Реакции (17) и (18) предполагают, что процесс гибели соответствующих триплетных состояний можно описать эффективной константой первого порядка. Такое предположение вполне обосновано в условиях, когда основным каналом гибели триплетных состояний является тушение остаточным кислородом, а вклад Т-Т аннигиляции невелик. Процессом ${}^T_1A + {}^T_1X$, отвечающим за перекрестное тушение триплетных состояний, можно пренебречь. Даже если оно возможно, его эффективность будет крайне мала, т.к. процессы образования и гибели триплетных состояний А и X, разнесенные по времени и концентрации обеих частиц, невелики. Процесс (15), отвечающий за возможность прямого возбуждения триплетного состояния X, может вносить вклад только при достаточно высоких энергиях возбуждения и для соединений с достаточно высоким $\phi_T(\epsilon_T - \epsilon_{S_0})$; в большинстве случаев, им также можно пренебречь. В рамках сделанных предположений изменение концентраций T_1A (далее T_1) и T_1X будет задаваться набором дифференциальных уравнений (19) и (20) с начальными условиями (21):

$$d[T_1]/dt = -k_{ET}[{}^S_0X][T_1] - k_{d1}[T_1] \quad (19)$$

$$d[{}^T_1X]/dt = k_{ET}[{}^S_0X][T_1] - k_{d2}[{}^T_1X] \quad (20)$$

$$[T_1](t=0) = C_0; [{}^T_1X](t=0) = X_0, \quad (21)$$

Данная система уравнений имеет аналитическое решение:

$$[T_1](t) = C_0 \exp(-(k_{d1} + k_{ET}')t) \quad (22)$$

$$[T^1X](t) = X_0 \exp(-k_{d2}t) + C_0(k_{ET}'/(k_{ET}' + k_{d1} - k_{d2}))[\exp(-k_{d2}t) - \exp(-(k_{d1} + k_{ET}')t)], \quad (23)$$

где $k_{ET}' = k_{ET}[X]$.

Переходя к изменению оптической плотности на некой длине волны λ , получим окончательно:

$$\Delta A(\lambda, t)/l = [T_1](t)(\varepsilon_T(\lambda) - \varepsilon_{S0}(\lambda)) + [T^1X](t)(\varepsilon_{T,X}(\lambda) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda)) = C_0 \exp(-(k_{d1} + k_{ET}')t)(\varepsilon_T(\lambda) - \varepsilon_{S0}(\lambda)) + [X_0 \exp(-k_{d2}t) + C_0(k_{ET}'/(k_{ET}' + k_{d1} - k_{d2}))[\exp(-k_{d2}t) - \exp(-(k_{d1} + k_{ET}')t)]](\varepsilon_{T,X}(\lambda) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda)), \quad (24)$$

где l – длина оптического пути, $\varepsilon_T(\lambda)$, $\varepsilon_{S0}(\lambda)$, $\varepsilon_{T,X}(\lambda)$, $\varepsilon_{S0,X}(\lambda)$ – коэффициенты поглощения триплетного и основного состояния А и X, соответственно. В условиях, когда $k_{ET}' \gg k_{d1} - k_{d2}$ (в используемых экспериментальных условиях $k_{ET}' \approx 10^5 \text{ с}^{-1}$, $k_{d1} \approx k_{d2} \approx 10^4 \text{ с}^{-1}$) можно упростить данное выражение (24):

$$\Delta A(\lambda, t)/l = (\varepsilon_T(\lambda) - \varepsilon_{S0}(\lambda))C_0 \exp(-(k_{d1} + k_{ET}')t) + (\varepsilon_{T,X}(\lambda) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda))[(X_0 \exp(-k_{d2}t) + C_0(\exp(-k_{d2}t) - \exp(-(k_{d1} + k_{ET}')t)))] \quad (25)$$

Группируя подобные, получим окончательно:

$$\Delta A(\lambda, t)/l = (\varepsilon_{T,X}(\lambda) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda))(X_0 + C_0) \exp(-k_{d2}t) + [(\varepsilon_T(\lambda) - \varepsilon_{S0}(\lambda)) - \varepsilon_{T,X}(\lambda) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda)]C_0 \exp(-(k_{d1} + k_{ET}')t) \quad (26)$$

Таким образом, экспериментальная кинетика должна быть биекспоненциальной с эффективными константами скорости k_{d2} и $k_{d1} + k_{ET}'$, соответственно. Также можно отметить, что на длинах волн, при которых $\varepsilon_{T,X}(\lambda) = \varepsilon_{S0,X}(\lambda)$ и $(\varepsilon_T(\lambda) = \varepsilon_{S0}(\lambda))$ происходит значительное упрощение формулы (26) до выражений (34) и (35), соответственно:

$$\Delta A(\lambda, t)/l = [(\varepsilon_T(\lambda) - \varepsilon_{S0}(\lambda))]C_0 \exp(-(k_{d1} + k_{ET}')t) \quad (27)$$

$$\Delta A(\lambda, t)/l = (\varepsilon_{T,X}(\lambda) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda))[(X_0 + C_0) \exp(-k_{d2}t) - C_0 \exp(-(k_{d1} + k_{ET}')t)] \quad (28)$$

Выражение (27) может быть использовано для определения k_{ET} и начальной концентрации триплетных состояний вещества А (C_0). Обработка

экспериментальных данных по формуле (28) позволяет найти искомое значение $\varepsilon_{T,X}(\lambda) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda)$.

Далее, для нахождения k_{ET} проводились измерения при разной начальной концентрации акцептора триплетной энергии на длине волны, отвечающей условию $\varepsilon_{T,X}(\lambda) = \varepsilon_{S0,X}(\lambda)$. Для нахождения коэффициента T-T поглощения X проводилось измерение сигналов на двух длинах волн λ_1 и λ_2 , для которых кинетические кривые в общем виде могут быть записаны как:

$$\Delta A(\lambda_1, t)/I = A_1 \exp(-k_{d2}t) + A_2 \exp(-(k_{d1} + k_{ET})t) \quad (29)$$

$$\Delta A(\lambda_2, t)/I = A_3 \exp(-k_{d2}t) + A_4 \exp(-(k_{d1} + k_{ET})t) \quad (30)$$

где

$$A_1 = (\varepsilon_{T,X}(\lambda_1) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda_1))(X_0 + C_0) = (X_0 + C_0)\alpha_1 \quad (31)$$

$$A_2 = [(\varepsilon_T(\lambda_1) - \varepsilon_{S0}(\lambda_1)) - \varepsilon_{T,X}(\lambda_1) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda_1)]C_0 = C_0[\alpha_2 - \alpha_1] \quad (32)$$

$$A_3 = (\varepsilon_{T,X}(\lambda_2) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda_2))(X_0 + C_0) = (X_0 + C_0)\alpha_3 \quad (33)$$

$$A_4 = [(\varepsilon_T(\lambda_2) - \varepsilon_{S0}(\lambda_2)) - \varepsilon_{T,X}(\lambda_2) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda_2)]C_0 = C_0[\alpha_4 - \alpha_3] \quad (34)$$

$\alpha_1 = \varepsilon_{T,X}(\lambda_1) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda_1)$, $\alpha_2 = \varepsilon_T(\lambda_1) - \varepsilon_{S0}(\lambda_1)$, $\alpha_3 = \varepsilon_{T,X}(\lambda_2) - \varepsilon_{S0,X}(\lambda_2)$, $\alpha_4 = \varepsilon_T(\lambda_2) - \varepsilon_{S0}(\lambda_2)$.

Параметры A_1 , A_2 , A_3 и A_4 определяются из обработки экспериментальных кинетических кривых, параметры α_2 и α_4 содержат известные величины коэффициентов поглощения вещества А. Таким образом, система четырех уравнений (31-34) содержит четыре неизвестных параметра X_0 , C_0 , α_1 и α_3 и может быть однозначно решена. Решение для C_0 и α_3 может быть представлено в виде:

$$C_0 = (A_2 - A_4 A_1 / A_3) / (\alpha_2 - \alpha_4 A_1 / A_3) \quad (35)$$

$$\alpha_3 = \alpha_4 - A_4 / C_0 \quad (36)$$

Приведенные соотношения учитываются с помощью компьютерных программ, а искомые величины определяются из компьютерной обработки спектров короткоживущего поглощения на выбранных длинах волн (λ_1 , λ_2) при различных энергиях возбуждения.

2.4.3 Лазерные характеристики

Благодаря отличительным молекулярным и спектроскопическим свойствам органические соединения могут быть использованы в качестве активных лазерных сред. Для успешного использования в лазерных системах краситель должно содержать в своей структуре пяти-, шестичленные ароматические кольца и различные ауксохромные группы, которые способствуют приобретению молекулой заряда и увеличению дипольного момента, ответственного за поглощение света молекулой красителя. Именно такое строение хромофора формирует наличие π - π^* -электронных переходов, которые имеют наибольшую интенсивность и определяют способность молекул генерировать лазерное излучение.

Характерной чертой спектроскопии лазерных красителей является наличие интенсивного поглощения в видимой области спектра. Их максимум флуоресценции должен находиться в более длинноволновой области спектра, чем главный максимум поглощения, и тоже быть достаточно интенсивным. Под действием излучения накачки молекула красителя переходит на один из колебательных уровней возбужденного S-состояния и за очень короткое время безызлучательно релаксирует на нижний колебательный уровень первого возбужденного синглетного состояния. Затем происходит излучательный переход S_1 - S_0 на один из возбужденных уровней S_0 состояния и далее быстрая безызлучательная релаксация.

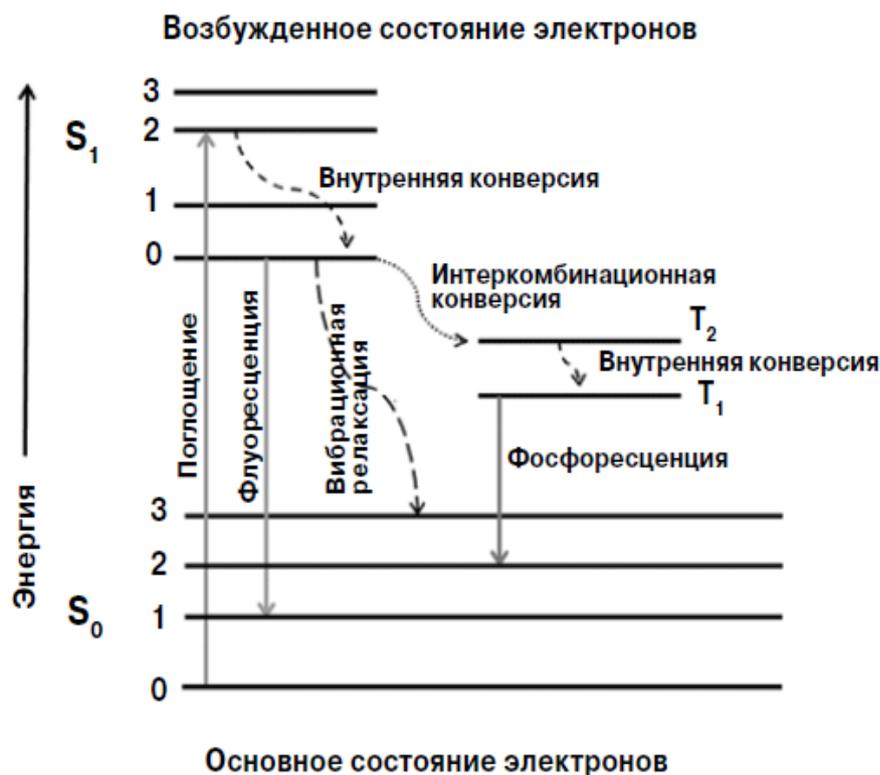


Рисунок 2.12 – Общая схема фотофизических и фотохимических процессов в молекуле при возбуждении

Кроме «полезных» переходов в красителе возможны и паразитные процессы, безызлучательные переходы S_1-S_0 и S_1-T_1 , которые понижают эффективность преобразования излучения накачки. Следует отметить, что особенностью лазерных красителей является тот факт, что вероятность S_1-T_1 перехода мала по сравнению с вероятностью излучательного S_1-S_0 перехода. Это и позволяет получить эффективную генерацию вынужденного излучения при использовании органических соединений.

Важной характеристикой лазерного излучения является КПД, характеризующий выходящую из резонатора энергию относительно затраченной на возбуждение. Расчет проводился по формуле:

$$\text{КПД}_0 = E_{\text{ген}} / E_{\text{нак.}}, \quad (37)$$

Наряду с процессами, обсуждаемыми выше, важной характеристикой лазерных сред на основе сложных молекул является фотостабильность, поскольку высокие энергии возбуждения даже при малой доле безызлучательных процессов существенно ухудшают генерационные характеристики в результате ухода основных молекул из канала излучения. Характеристиками фотостабильности

являются квантовый выход фотопревращений (молекулярная фотостабильность) и ресурсом работы лазерной среды (генерационная фотостабильность). Определение молекулярной фотостабильности происходит путем измерения квантового выхода фотопревращений и выхода необратимых фотопродуктов. По изменениям в спектрах поглощения растворов до и после облучения определяется φ , как отношение числа распавшихся молекул $N_{\text{превр}}$ к числу возбужденных $N_{\text{возб}}$.

$$\varphi = N_{\text{превр}}/N_{\text{возб}} = (C_0 - C)/N_{\text{погл.фот}} = (1 - C/C_0)C_0 N_A / (E_{\text{погл}}/V h\nu_{\text{погл}}) = (1 - D/D_0)C_0 N_A / (E_{\text{погл}}/V h\nu_{\text{погл}}) = (1 - D/D_0)C_0 N_A V h\nu_{\text{погл}}/E_{\text{погл}}, \quad (38)$$

где C , C_0 и D , D_0 - концентрации и оптические плотности до и после поглощения $E_{\text{погл}}$, соответственно. Наряду с абсолютным квантовым выходом фотопревращений по изменениям спектров поглощения можно определять выход образующихся фотопродуктов Φ_i .

$$\Phi_i = C_{\text{ф}}/N_{\text{возб}} = (K_{\text{ф}}/\varepsilon_{\text{ф}})/N_{\text{возб}}, \quad (39)$$

Φ_i - относительный выход, $C_{\text{ф}}$ - концентрация соответствующего фотопродукта. $K_{\text{ф}} = C_{\text{ф}}\varepsilon_{\text{ф}}$, где $K_{\text{ф}}$ и $\varepsilon_{\text{ф}}$ - коэффициенты поглощения и экстинкции фотопродукта, соответственно [59,126].

Генерационная фотостабильность характеризуется ресурсом работы лазерно-активной среды и измеряется суммарной энергией накачки, поглощенной в единице объема генерирующего раствора, в результате чего первоначальный КПД₀ уменьшается до условной величины: P_{50} - до 50%, P_{80} - до 80% и т.п. Ресурс работы лазерно-активной среды определяется выходом необратимых фотопродуктов, поглощающих в области генерации и накачки. Измеряется ресурс в Дж/см³, кДж/л и т.п., то есть практическое определение ресурса заключается в построении зависимости КПД/КПД⁰ от суммарной поглощенной энергии. Генерационная фотостабильность обусловлена необратимыми фотопревращениями в активной среде в условиях мощной накачки и связана с параметрами лазерной системы (плотностью мощности пучка накачки, конфигурацией возбужденного объема, начального КПД системы).

Молекулярная и генерационная фотостабильность связаны обратной зависимостью: большему ресурсу, как правило, соответствует меньший

квантовый выход фотопревращений, но они выражены в разных единицах измерения: мол/фот (несистемная физическая величина) для квантового выхода и Дж/см³ – для ресурса. Если в последнем случае энергию выразить в фотонах, а объем связать с числом молекул в см³ (через концентрацию), то единица измерения ресурса – фот/мол - становится обратной единице, измеряющей выход фотопревращений. Отсюда следует физический смысл ресурса – число фотонов, поглощенных каждой молекулой, в результате чего КПД генерации уменьшилось до условной величины. Чем выше скорость фотопревращений, тем меньше ресурс активной среды. Ресурс, измеряемый в фотонах, приходящихся на одну молекулу, имеет более фундаментальный смысл, поскольку учитывает концентрацию раствора, которая завуалирована в первом определении [59,127].

2.4.4 Характеристика устойчивости молекулярных комплексов в

протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденном состояниях

Наряду с определением характеристик стабильности BODIPY-комплексов в возбужденных электронных состояниях (молекулярная фотостабильность, раздел 2.4.3) в работе изучена устойчивость этих комплексов в протонодонорных средах как в возбужденных, так и в основном S₀-состоянии.

Для определения количественных характеристик устойчивости красителей методом спектрофотометрического титрования изучалась серия водно-этанольных растворов комплексов BODIPY с последовательно изменяющимся содержанием соляной кислоты. Начальная концентрация комплексов BODIPY в растворах составляла 10⁻⁵ М. После приготовления растворы выдерживались от 10 до 180 мин до установления равновесия, которое подтверждалось дальнейшей неизменностью спектров поглощения.

В подкисленных растворах большинство изученных комплексов вступало в обменные реакции с соляной кислотой, которые сопровождались типичными изменениями электронных спектров поглощения и флуоресценции [128,129]. Электронные спектры поглощения продуктов соответствовали спектрам протонированных форм образующихся в обменных реакциях лигандов с

наличием одной изобестической точки на картинах необратимых спектральных превращений, флуоресценция протонированных лигандов практически отсутствует (рисунок 2.13).

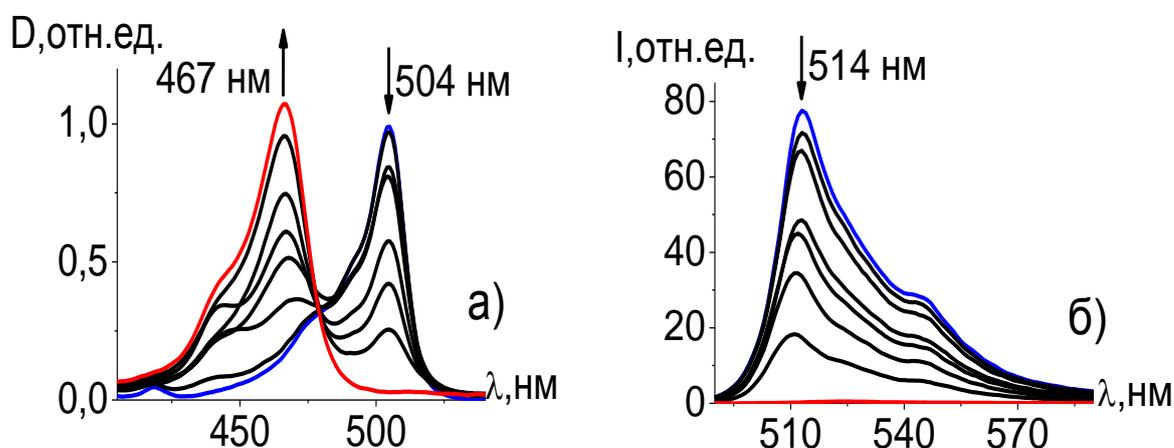


Рисунок 2.13 – Изменения в спектрах поглощения (а) и флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=480$ нм) (б) BODIPY2 в этаноле при добавлении HCl (1-20 об.%)

Принимая во внимание результаты работ [128,129], в которых обсуждается механизм протонирования подобных соединений с последующим необратимым выходом BF_2 из комплекса, для оценки стабильности BODIPY комплексов в данной работе выбрана величина $-\lg[\text{HCl}]$, при которой процесс, связанный с диссоциацией координационных связей B–N и присоединением протона к азоту пиррольного цикла, осуществляется на 50%. Кривые титрования получены в виде зависимостей относительного изменения поглощения на выбранной длине волны $\Delta D/D_0$ или флуоресценции $\Delta I/I_0$ от $-\lg[\text{HCl}]$. По точкам перегиба на кривых титрования определялось значение $-\lg[\text{HCl}]$, которое характеризует стабильность комплекса в основном (S_0) или равновесном флуоресцентном (S_1)^{фл} состоянии. Стабильность комплексов в протонодонорных средах тем выше, чем ниже значение $-\lg[\text{HCl}]$, т.е. чем выше концентрация кислоты, необходимая для достижения 50%-ного превращения комплекса в протонированный лиганд.

В связи с этим, по аналогии с характеристиками основности, нами оценивалось значение $-\lg[\text{HCl}](S_1^{\text{Ф-К}})$ в возбужденных S_1 франк-кондоновских состояниях, по сдвигам полос поглощения от нейтрального BODIPY комплекса до протонированного лиганда из соотношения Ферстера [117]

$$pK_a^* = pK_a + 0.002(v_A - v_{AH^+}), \quad (42)$$

где v_{AH^+} и v_A – значения волновых чисел (в см^{-1}) в максимумах полос поглощения протонированной и нейтральной форм. Такое выражение можно записать для любого S_n электронного состояния, если есть информация о сдвиге именно этого состояния при протонировании, и оценить, таким образом, pK_a в S_n франк-кондоновском состоянии, которое характеризует стабильность во франк-кондоновских возбужденных состояниях.

2.4.5 Сенсорные характеристики

Для слабофлуоресцирующих BODIPY-производных, имеющих высокий выход T-состояний, изучалась возможность их тушения кислородом для последующего создания сенсорных сред на кислород [115,117].

При 77K при возбуждении дипирролилметеновых комплексов молекула красителя переходит в возбужденное синглетное состояние S_1 , интерсистемная конверсия приводит к заселению триплетного состояния T_1 . В присутствии тушителя – молекулы кислорода, основное состояние которой также триплетное – молекула BODIPY в T_1 -состоянии испытывает тушение фосфоресценции по следующему уравнению:



Здесь $[\text{BODIPY} \dots \text{O}_2]$ представляет комплекс столкновений триплетно-возбужденных молекул дипирролилметена и кислорода, в процессе существования которого и происходит безызлучательная дезактивация дипирролилметеновых молекул за счет переноса энергии от триплетно-возбужденного люминофора на кислород, и приводящая к уменьшению выхода фосфоресценции красителя и возможному образованию синглетного кислорода.

Данный процесс описывается уравнением Штерна-Фольмера:

$$I_0/I_Q = \tau_0/\tau_Q = 1 + K_Q[Q], \quad (44)$$

где I_0 и I_Q – интенсивность люминесценции, τ_0 и τ_Q – время жизни люминесценции красителя при 0% и концентрации тушителя (аналита) $[Q]$ соответственно, K_Q – динамическая константа тушения. При постоянной

константе тушения, которая в данном случае совпадает с константой Штерна-Фольмера, зависимость I_0/I_{100} от концентрации тушителя (аналита) представляет прямую линию, характеризующую относительное уменьшение интенсивности люминесценции в расчете на 1 моль/л аналита, а прямолинейная зависимость позволяет по измеряемому относительному уменьшению люминесценции определять концентрацию аналита-тушителя.

Для однородных систем эта зависимость в координатах I_0/I_{100} от $[Q]$ линейна, однако на практике это не всегда так, особенно для твердых сред. Из-за микрогетерогенности матрицы молекулы красителя не равнодоступны для молекул тушителя (внутри и на поверхности матрицы), что и вызывает отклонение от линейности. Тем не менее, зависимость Штерна-Фольмера на практике можно использовать в качестве градуировочной кривой в определенном интервале концентраций для количественного определения аналита. Таким образом, зная отношение интенсивностей фосфоресценции I_0/I_x в отсутствие аналита (I_0) и при концентрации аналита X (I_x), можно определить неизвестную концентрацию кислорода в газовой фазе.

Таким образом, приведенные результаты убедительно свидетельствуют, что выбранные объекты, современная высокоточная измерительная аппаратура и методики, использованные для оценки физико-химических характеристик, позволяют решать поставленные в работе задачи.

3 Результаты и их обсуждения

3.1 Спектрально-люминесцентные свойства

Спектрально-люминесцентные характеристики изученных алкилзамещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов приведены в таблице 1, из которой следует, что данные соединения характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения, отвечающими электронному переходу S_0-S_1 , и излучения S_1-S_0 . При увеличении числа алкильных заместителей происходит bathochromic смещение максимумов поглощения и флуоресценции (таблица 1, рисунок 3.1).

Таблица 1 – Спектрально-люминесцентные свойства алкилзамещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов в различных средах

| Соединение, растворитель, $10^{-5}M$ | $\lambda^{S_0-S_1}_{\text{погл}}$, нм | ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$ | $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) | $\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) |
|---|--|------------------------------|--|--|
| BODIPY1, этанол | 504 | 57400 | 518 (480) | 0.7 (480) |
| BODIPY1, циклогексан | 512 | 100000 | 520 (480) | 0.8 (480) |
| BODIPY2, этанол | 504 | 84000 | 514 (480) | 0.8 (460) |
| BODIPY2, циклогексан | 509 | 70000 | 516 (460) | 1 (460) |
| BODIPY3, этанол | 527 | 61700 | 538 (480) | 0.9 (495) |
| BODIPY3, циклогексан | 531 | 56300 | 539 (500) | 0.9 (500) |
| BODIPY4, этанол | 528 | 57400 | 545 (475) | 0.8 (475) |
| BODIPY4, циклогексан | 532 | 98700 | 544 (480) | 0.9 (480) |
| BODIPY4, POSS-полимер | 535 | | 544 (470) | |
| BODIPY4, 8ММА-POSS | 536 | | 557 (450) | |
| BODIPY5, этанол | 526 | 66700 | 537 (504) | 0.9 (500) |
| BODIPY5, циклогексан | 531 | 119300 | 539 (500) | 0.9 (500) |
| BODIPY5, POSS-полимер | 534 | | 556 (500) | |

D, отн.ед.

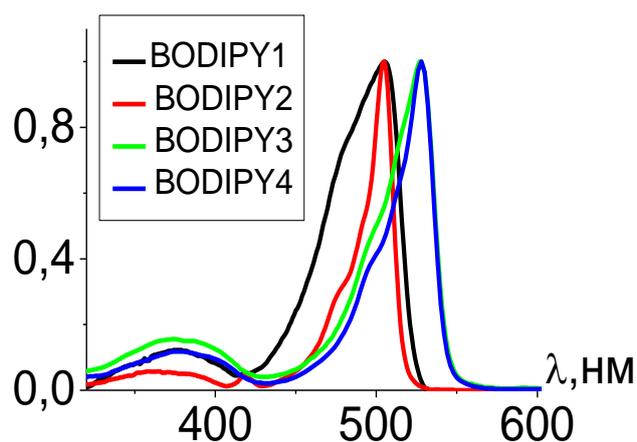


Рисунок 3.1 – Нормированные спектры поглощения комплексов алкилзамещенных BODIPY в этаноле, 10^{-5} М

Замена полярного растворителя на неполярный приводит к незначительному длинноволновому сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции, что свидетельствует о несколько большей стабилизации полярным растворителем основного состояния в переходе S_0-S_1 , т.е. незначительном изменении полярности BODIPY-структур при таком возбуждении, и согласуется с результатами квантово-химических расчетов, приведенных в [130]. Квантовые выходы флуоресценции при возбуждении в длинноволновую область (450-500) близки к единице, что указывает на низкую вероятность безызлучательных процессов и фотохимических превращений для алкилзамещенных BODIPY при таком возбуждении. При внедрении красителей в твердотельные полимерные матрицы и пленки выявлена общая закономерность смещения максимумов поглощения и флуоресценции в длинноволновую область относительно растворов (таблица 1).

В качестве заместителей в структуре BODIPY6 и 7 присутствуют «тяжелые» атомы брома и йода, что практически не влияет на положение максимумов поглощения и флуоресценции (таблица 2), но значительно снижает квантовый выход флуоресценции по сравнению с алкильным замещением в результате

увеличением безызлучательных интеркомбинационных процессов в возбужденном состоянии по механизму «тяжелого» атома.

Таблица 2 – Спектрально-люминесцентные свойства жидких и замороженных растворов галогензамещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов

| Соединение, растворитель, 10^{-5} М | $\lambda_{\text{полг}}$, нм (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) | $\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) | $\lambda_{\text{фосф}}^{\text{max}}$, нм *77К | $\Phi_{\text{фосф}}$ $\pm 10\%$ *77К | $\tau_{\text{фосф}}$, мс *77К |
|---|--|--|--|--|--|--------------------------------------|
| BODIPY6, этанол | 528 (51000) | 545 (470) | 0.4 (480) | 795 | 0,006 (470) | 3.7 |
| BODIPY6, циклогексан | 538 (57600) | 544 (480) | 0.5 (470) | | | |
| BODIPY7, этанол | 535 (70000) | 550 (500) | 0.04 (500) | 792 | 0.6 (520) | 0.6 |
| BODIPY7, циклогексан | 544 (68500) | 552 (500) | 0.09 (500) | | | |

Для замороженных растворов (77К) BODIPY6 и 7 в недеаэрированном этаноле обнаружена фосфоресценция и замедленная флуоресценция (ЗФ) в области обычной флуоресценции (BODIPY6: $\lambda_{\text{макс}} = 538$ нм, $\tau_{\text{зф}} = 0.75$ мс). При этом квантовый выход фосфоресценции BODIPY7 в 100 раз превышает значение данной величины у BODIPY6. Совпадение спектра возбуждения фосфоресценции со спектром поглощения галогензамещенных комплексов BODIPY подтверждает принадлежность фосфоресценции к соответствующим BODIPY (рисунок 3.2).

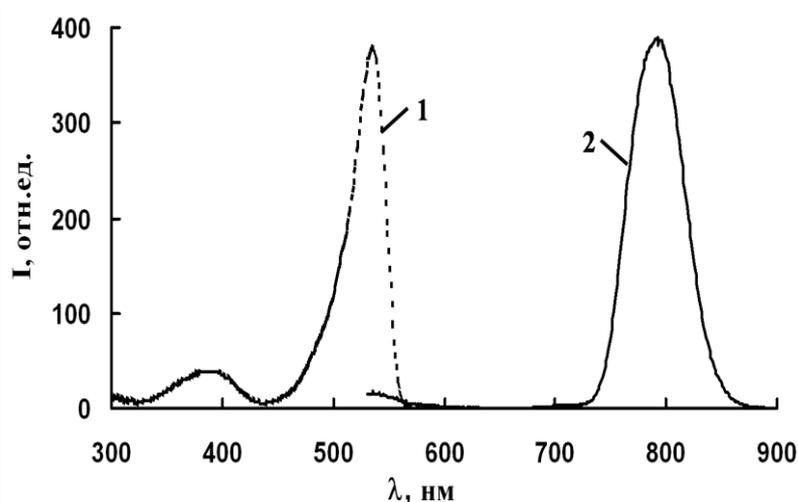


Рисунок 3.2 – Спектры возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{рег}}=790$ нм) замороженного этанольного раствора BODIPY7 (1) и флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=520$ нм) (2) при 77К

Спектрально-люминесцентные характеристики тетрафенил- и мезо-замещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов приведены в таблице 3, из которой следует, что введение различных заместителей в мезо-положение, либо увеличение числа фенильных циклов на периферии комплекса приводит к существенному изменению положения максимумов поглощения и флуоресценции по сравнению с алкильными комплексами BODIPY. На рисунке 3.3 приведены типичные спектры поглощения фенил- и мезо-замещенных комплексов BODIPY.

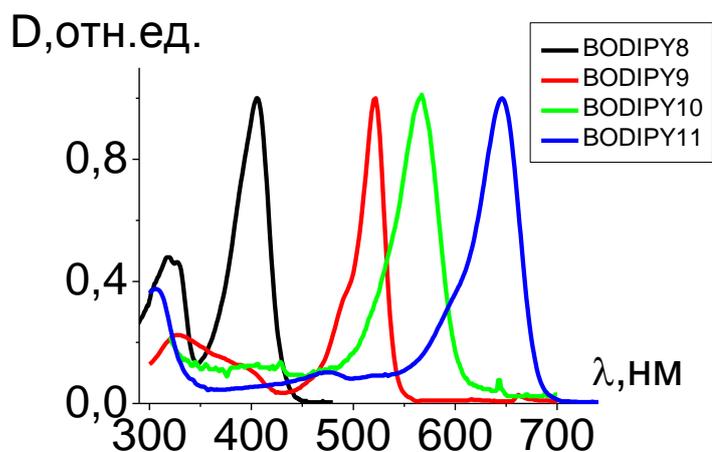


Рисунок 3.3 – Нормированные спектры поглощения комплексов BODIPY в этаноле, 10^{-5} М

Таблица 3 – Спектрально-люминесцентные характеристики тетрафенил- и мезо-замещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов в различных средах

| Соединение, растворитель, 10^{-5} М | $\lambda_{\text{погл}}$, нм | ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹ | $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) | $\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) |
|--|------------------------------|---|--|--|
| BODIPY8, этанол | 406 | | 470 (375) | 0.6 (370) |
| BODIPY8, этилацетат | 409 | 37400 | 470 (370) | 0.9 (370) |
| BODIPY8, POSS-полимер | 416 | | 490 (370) | |
| BODIPY9, этанол | 522 | 72600 | 538 (500) | 0.2 (330) 0.8 (484) |
| BODIPY9, циклогексан | 526 | 64700 | 542 (470) | 0.4 (350) 0.8 (480) |
| BODIPY10, этанол | 565 | 17500 | 600 (520) | 0.3 (310) 0.9 (520) |
| BODIPY10, циклогексан | 568 | 28500 | 601 (550) | 0.9 (520) |
| BODIPY10, POSS-полимер | 570 | | 605 (550) | |
| BODIPY11, этанол | 646 | | 676 (600) | 0.05 (400) 0.2 (600) |
| BODIPY11, циклогексан | 645 | | 671 (600) | |

Введение в мезо-положение пропаргиламиногруппы (BODIPY8) приводит к коротковолновому смещению, при этом соединение проявляет отличные излучательные свойства, что делает это соединение уникальным в анализируемом ряду. Такой значительный коротковолновый сдвиг складывается в результате отсутствия электронодонорных алкильных заместителей и введения в мезо-положение молекулы электроноакцепторного пропаргиламинового заместителя. Следует отметить, что замещение аминогруппой в других положениях BODIPY приводит к батохромному смещению спектров [131,132], что подчеркивает уникальность мезо-замещения дипирролилметенов. Также изучена POSS-

полимерная пленка на основе BODIPY8, для которой, как и в других BODIPY, наблюдается длинноволновое смещение максимумов поглощения и флуоресценции (таблица 3).

Введение четырех фенильных циклов в структуру BODIPY, согласно квантово-химическим расчетам [101] расширяет π -систему приводит к общему батохромному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов и увеличению стоксова сдвига. Наибольшее смещение спектров и увеличение квантового выхода излучения зафиксированы для тетрафенильного комплекса BODIPY10 (таблица 3). Это означает, что данное соединение практически не дезактивируется безызлучательно в отличие от структуры с одним фенильным заместителем в мезо-положении и отсутствием заместителей в других положениях ядра BODIPY [133]. В этой работе показано, что фенильный цикл, введенный в мезо-положение незамещенного дипирролилметенового лиганда, существенно увеличивает выход безызлучательных процессов S_1-S_0 вследствие вращения незакрепленного заместителя. В структуре BODIPY10 свободное вращение фенильных циклов затруднено их взаимодействием (π -стэкинг).

Следует отметить особенность в спектрах поглощения мезо-фенил-замещенного BODIPY9. Наряду с менее интенсивной полосой поглощения в ближней УФ-области (370-380 нм), которая принадлежит S_0-S_2 переходу и присутствует в спектрах аналогичных алкил-BODIPY, в BODIPY9 есть широкая полоса с максимумом на 325-332 нм (S_0-S_3 переход), что связано, как показывают квантовохимические расчеты, с наличием фенильного заместителя в мезо-положении [134,135]. Максимальной интенсивностью эта полоса обладает в спиртах (этанол, изопропанол). В неполярных растворителях (толуол, хлороформ) полосы S_0-S_2 и S_0-S_3 переходов близки по интенсивности, в ряде других (ацетонитрил, ДМСО) эта полоса присутствует в спектре, но имеет меньшую интенсивность по сравнению с полосой S_0-S_2 перехода [136]. Это указывает на участие специфических взаимодействий с растворителем в закреплении фенильного заместителя относительно «плоскости» дипирролилметенового лиганда и в его вкладе в общую π -систему комплекса.

Кроме того, для фенил-содержащих комплексов установлена зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения. При возбуждении в коротковолновую полосу, отвечающую S_0 - S_2 поглощению, квантовый выход флуоресценции существенно уменьшается по сравнению с возбуждением в длинноволновой полосе. Так для BODIPY9 значение квантовых выходов флуоресценции отличается в этаноле в 4 раза (таблица 3). Аналогичная ситуация наблюдается и для BODIPY10 и 11. Возбуждение в УФ-полосу, обусловленную наличием фенильных заместителей, приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции, что предполагает увеличение вероятности других процессов деградации энергии при таком возбуждении: например, увеличение заселения триплетов и выхода фотопревращений. Приведенная в [134] схема электронных состояний и рассчитанных констант скоростей переходов для BODIPY9 показывает, что дезактивация S_1 состояния происходит, в основном, излучательным путем, поскольку скорость внутренней конверсии на 2 порядка, а интерконверсии на 7 порядков меньше, чем радиационная константа для этого состояния. Из анализа результатов расчета и наших экспериментальных данных, следует, что при возбуждении в высокое состояние (это состояние отсутствует для BODIPY без фенильного цикла в мезо-положении) и его дальнейшей дезактивации наблюдается преобладание интерконверсии ($6 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$) над внутренней конверсией синглетов (10^8 c^{-1}) в высоких электронных состояниях с заселением T_2 состояния. Малая скорость внутренней конверсии из высокого синглетного состояния, полученная в работе [134], связана с большим энергетическим зазором между S_2 и S_1 состояниями (12000 cm^{-1}). Далее предполагается так называемая «петля» при дезактивации T_2 состояния: поскольку T_2 дезактивируется по внутренней конверсии со скоростью $2.5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$, а кроме того, это состояние связано T-S интерконверсией ($0.9 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$) с S_1 состоянием, то 73 % молекул из состояния T_2 попадает в T_1 с последующей фосфоресценцией, и только 27 % возвращаются в S_1 состояние, вкладываясь далее во флуоресценцию, что согласуется с экспериментальными данными.

Наряду с жидкими растворами были изучены также спектры долгоживущего излучения замороженных растворов (77К) для BODIPY9 с помощью спектрометра Cary Eclipse. На рисунке 3.4 приведены спектры долгоживущего излучения и возбуждения долгоживущего излучения замороженного этанольного раствора BODIPY9 при возбуждении в S_0-S_3 полосу (350 нм).

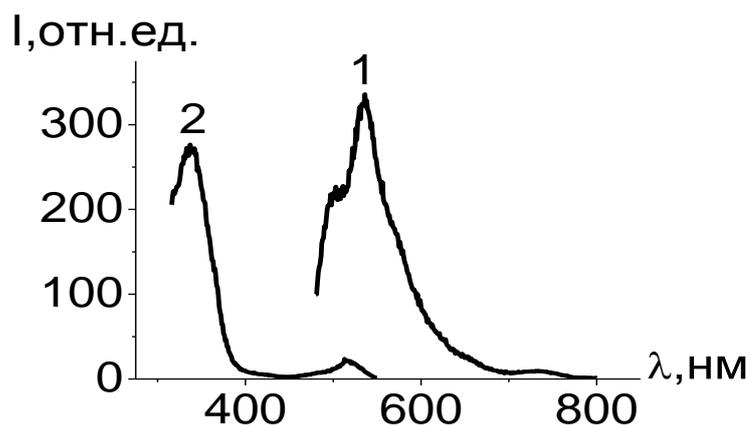


Рисунок 3.4 – Спектр долгоживущего излучения замороженного этанольного раствора BODIPY9 ($\lambda_{\text{возб}}=350\text{нм}$) – 1; спектр возбуждения долгоживущего излучения BODIPY9 ($\lambda_{\text{рег}}=730\text{ нм}$) – 2

Три полосы в спектре долгоживущего излучения имеют разные времена жизни: 25 мс (730 нм), 3 мс (670 нм) и 1.3 мс (535 нм). Полоса на 730 нм отнесена к фосфоресценции BODIPY9, полоса, совпадающая с коротковолновой флуоресценцией (535 нм при 77К), отнесена к замедленной флуоресценции, которая образуется через промежуточный продукт, излучающий на 630-670 нм. Долгоживущее излучение BODIPY9 практически отсутствует при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения, на что указывает перераспределение интенсивности в спектре возбуждения по сравнению со спектром поглощения (рисунок 3.4): максимумы в спектрах совпадают, но интенсивность коротковолновой полосы в спектре возбуждения BODIPY9 существенно выше по сравнению с длинноволновой, тогда как в спектре поглощения обратная зависимость. Увеличение интенсивности спектра возбуждения долгоживущего излучения в области УФ-полосы поглощения (330 нм) при регистрации в полосе

флуоресценции указывает на увеличение заселения триплетного состояния BODIPY9 при таком возбуждении, что приводит к изменению эффективности других фотопроцессов (увеличение выхода флуоресценции, ЗФ), в том числе и фотопревращений.

Замещение метинового мезо-спейсера на атом азота в структуре BODIPY11 не только смещает максимумы полос поглощения и флуоресценции в длинноволновую область, но и уменьшает эффективность флуоресценции и приводит к появлению долгоживущего излучения в виде замедленной флуоресценции (ЗФ) с максимумом на 675 нм (рисунок 3.5). При этом из колебательных максимумов в ЗФ проявляется только максимальный (675 нм) и самый длинноволновый (740 нм). Это подтверждается совпадением в пределах погрешности времен жизни: (0.6–0.7 мс, при регистрации на 675 нм, и 0.65 мс при регистрации на 740 нм), а также соответствием максимумов полос в спектрах поглощения и возбуждения (рисунок 3.5).

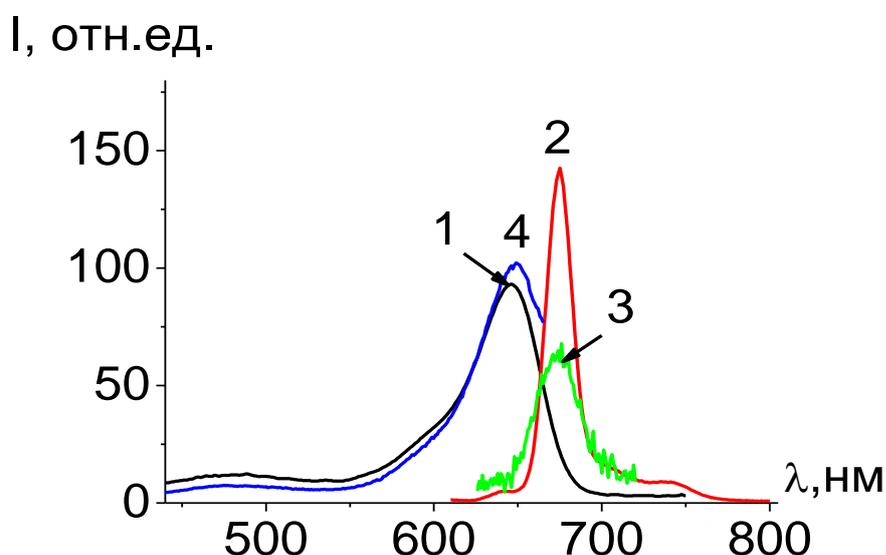


Рисунок 3.5 – Спектры поглощения ($\times 200$) – 1, флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=470$ нм, 77К) – 2, долгоживущего излучения (ордината $\times 10$) ($\lambda_{\text{возб}}=590$ нм, 77К) – 3, возбуждения излучения ($\lambda_{\text{рег}}=680$ нм) – 4 BODIPY11 в этаноле

Вышеуказанные особенности BODIPY11 указывают на то, что дезактивация энергии возбуждения в мезо-аза-замещенном комплексе происходит с участием локализованных на мезо-азоте $\pi\pi^*$ ($\sigma\pi^*$, $\pi\sigma^*$)-состояний, наличие которых

увеличивает скорость интеркомбинационной конверсии и укорачивает времена жизни T-состояний [134].

Наряду с мооядерными комплексами типа BODIPY в данной работе изучен биядерный комплекс – декаметил-бис(дипирролилметен) – BODIPY12. В «псевдоплоских» молекулах BODIPY весь дипирролилметеновый остов практически лежат в одной плоскости [100]. В молекуле декаметил-бис-BODIPY два BODIPY-радикала, соединенные $>CHCF_3$ -спейсером повернуты относительно друг друга на значительный угол, при этом лиганд декаметил-бис(дипирролилметена) сохраняет свою наиболее устойчивую моноспиральную конформацию. Эти структурные различия проявляются в спектрально-люминесцентных свойствах: вместо одной полосы характерной для BODIPY в данном случае наблюдаются полосы поглощения с двумя максимумами (рисунок 3.6). Расщепление длинноволновой полосы в BODIPY12 происходит благодаря фактическому существованию двух хромофоров в одном соединении.

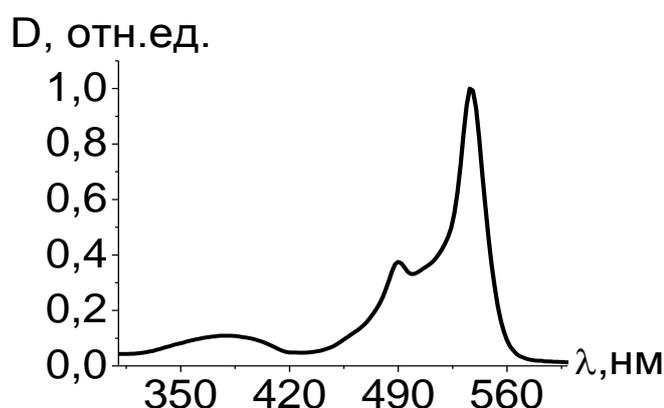


Рисунок 3.6 – Нормированный спектр поглощения комплекса BODIPY 12
в этаноле, 10^{-5} М

Комплекс BODIPY12 демонстрирует существенное изменение эффективности флуоресценции в зависимости от полярности растворителя. Выход флуоресценции декаметил-бис-BODIPY в этаноле в 20 раз меньше, чем в циклогексане, причем в замороженном этаноле (77K) интенсивность флуоресценции увеличивается на два порядка и приближается к интенсивности в циклогексане (таблица 4).

Таблица 4 – Спектрально-люминесцентные характеристики комплекса BODIPY12 в различных средах

| Соединение, растворитель, 10 ⁻⁵ М | $\lambda^{S^0-S^1}_{\text{погл}}$, нм | ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹ | $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) | $\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) |
|---|--|---|--|--|
| BODIPY12, этанол | 537 | 101000 | 547 (480) | 0.06 (480) |
| BODIPY12, циклогексан | 542 | 78500 | 546 (480) | 1 (480) |
| BODIPY12, POSS-полимер | 544 | | 548 (480) | |

Следует отметить, что декаметил-бис-BODIPY плохо флуоресцирует не только в этаноле, но и в других спиртах и полярных растворителях: 1-пропаноле, ДМФА, ДМСО, ацетонитриле и т.д. [47]. Причина этой особенности связана с наличием специфических взаимодействий в супрамолекулярных системах, образованных сольватированными растворителем молекулами комплексов, их изменением при возбуждении и перестройкой сложных сольватных оболочек в возбужденном состоянии. Перестройка сольватного окружения биядерных комплексов (движения в сольватной оболочке) в возбужденном состоянии вследствие изменения распределения электронной плотности приводит к безызлучательной конверсии и тушению флуоресценции в сольватирующих растворителях.

Полярность растворителя, как правило, обусловлена наличием в его молекуле групп с гетероатомами (O, N, S и др.), и молекулы таких растворителей в большей или меньшей степени проявляют свойства электронодонорных лигандов [137], способных координироваться ионами металлов. С учетом данных [47] по составу и термоустойчивости кристаллосольватов можно предположить, что в полярных (электроно- и протондонорных) растворителях при возбуждении усиливается конкуренция между координационными и специфическими взаимодействиями, что приводит к существенной перестройке 1^{ой} сольватной сферы комплексов. Отсутствие перестройки ближней сферы сольватного

окружения комплекса в неполярных растворителях (циклогексан, бензол, толуол и т.п.) сохраняет высокий выход флуоресценции.

Ожидается, что предотвращение «движений» в сольватной оболочке может происходить при ее «замораживании» до температуры жидкого азота, поэтому были изучены этанольные растворы декаметил-бис- BODIPY в зависимости от температуры в интервале 298–77К. Были построены нормированные градуировочные кривые зависимости для различных длин волн возбуждения. Эффект температурной зависимости выхода флуоресценции этанольных растворов изученного комплекса может быть использован при разработке оптических датчиков для определения температуры, что может быть эффективно, например, в приборостроении при разработке криостатов.

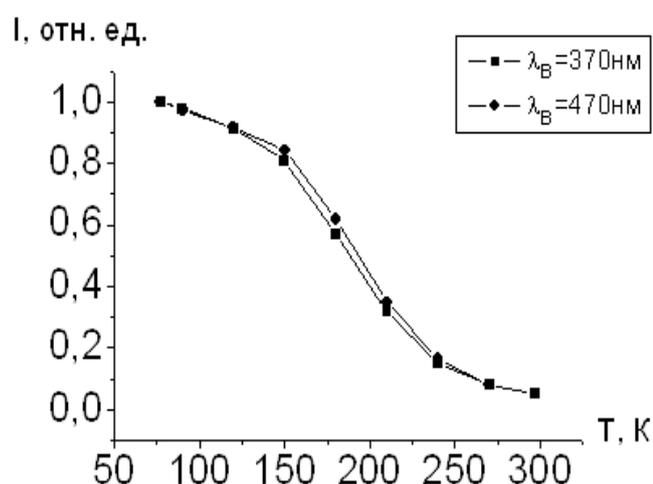


Рисунок 3.7 – Зависимость интенсивности флуоресценции от температуры раствора BODIPY12 в этаноле

3.2 Свойства возбужденных состояний

Для галоген- и тетрафенилзамещенных комплексов BODIPY6, 7, 10 и 11 были определены времена жизни флуоресцентных состояний. Результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Флуоресцентные свойства галоген- и тетрафенил- и мезо-аза-тетрафенилзамещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов в этаноле, 10^{-5} М

| Соединение | $\lambda_{\text{фл}}$, нм | $\tau_{\text{фл}}$, нс | $\phi_{\text{фл}}$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) |
|------------|----------------------------|-------------------------|--|
| BODIPY6 | 545 | 2.7 | 0.4 (485) |
| BODIPY7 | 554 | 0.27 | 0.04 (500) |
| BODIPY10 | 598 | 5.3 | 0.9 (520) |
| BODIPY11 | 675 | 0.8 | 0.2 (600) |

Согласно полученным данным, исследуемые соединения демонстрируют моноэкспоненциальную гибель флуоресценции, спектр возбуждения которой соответствует спектру поглощения соответствующего комплекса (рисунки 3.8, 3.9). Наиболее быстрое расселение S_1 возбужденного состояния обнаружено для дийод-тетраметил-BODIPY7 за счет наиболее высокой интеркомбинационной конверсии, что согласуется с наименьшим выходом флуоресценции. Такое же соотношение характерно для BODIPY6. Наибольшее время жизни флуоресценции и выхода флуоресценции получено для BODIPY10, в 5-7 раз меньше для BODIPY11, что обусловлено увеличением интеркомбинационной конверсии из-за наличия $n-\pi$ состояний, связанных с мезо-азотом. Время жизни флуоресценции комплексов галоген-BODIPY в пределах погрешности измерений не зависит от длины волны возбуждения (375 и 560 нм) и наличия кислорода в растворе, что свидетельствует об эффективном заселении S_1 -состояния при УФ возбуждении и невысокой константе скорости тушения возбужденных синглетных состояний растворенным кислородом.

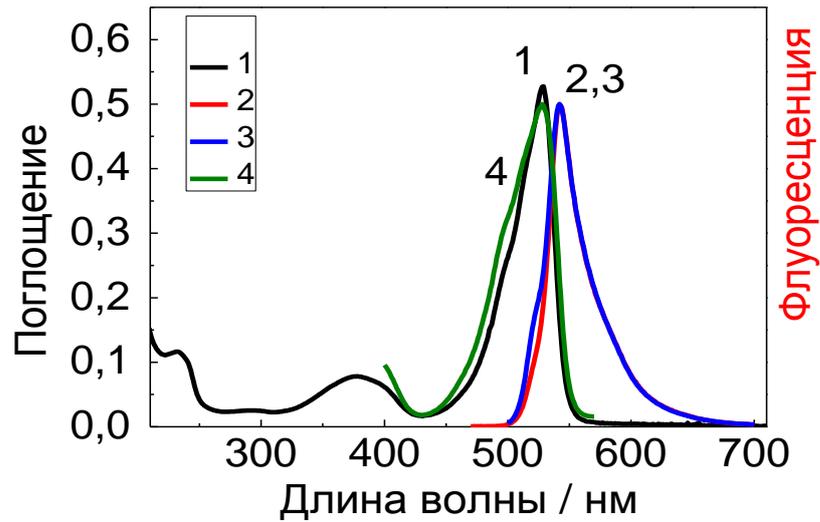


Рисунок 3.8 – Спектры поглощения (1), флуоресценции $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм (2) и $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм (3), возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{рег}} = 590$ нм (4) комплекса BODIPY6 в этаноле

Наибольшее время жизни флуоресценции (5.3 нс) принадлежит комплексу BODIPY10 (рисунок 3.9, Таблица 5).

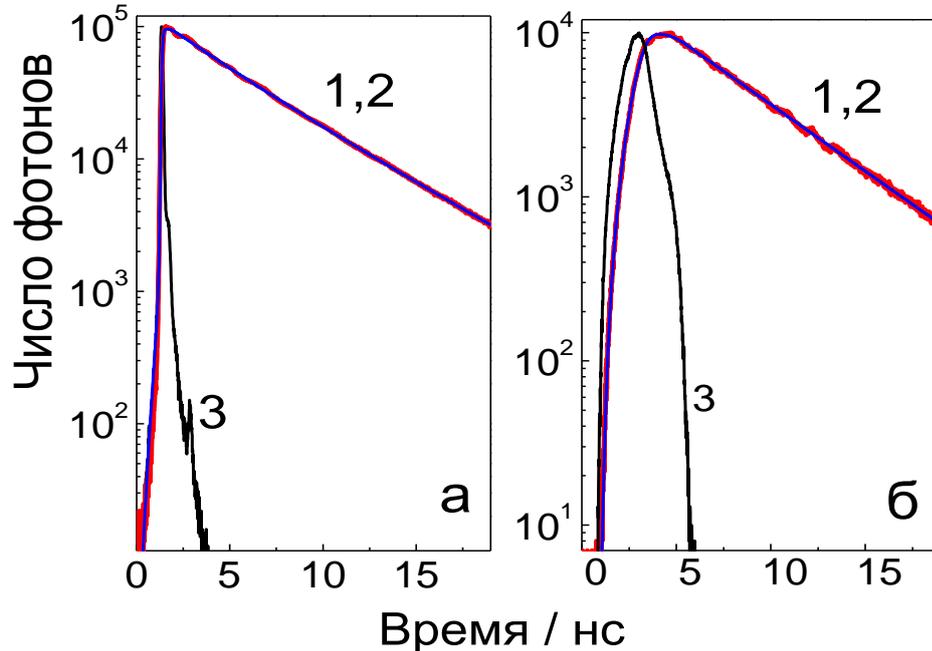


Рисунок 3.9 – 1 – Кинетика флуоресценции этанольного раствора BODIPY10 на 600 нм при возбуждении длиной волны 375 нм (а) и 600 нм (б). 2 – Гладкими кривыми показана наилучшая экстраполяция экспоненциальной функцией со временем жизни 5.3 нс. 3 – Инструментальная функция флуориметра

При переходе к меза-аза-производному дипирролилметенового комплекса наблюдается уменьшение времени жизни флуоресценции: так комплекс BODIPY11 имеет время жизни 0.8 нс (рисунок 3.10). Известно, что замещение в лиганде метиленового мезо-спейсера на атом азота смещает максимумы полос поглощения и флуоресценции в длинноволновую область, уменьшая эффективность флуоресценции и приводя к появлению замедленной флуоресценции (раздел 3.1).

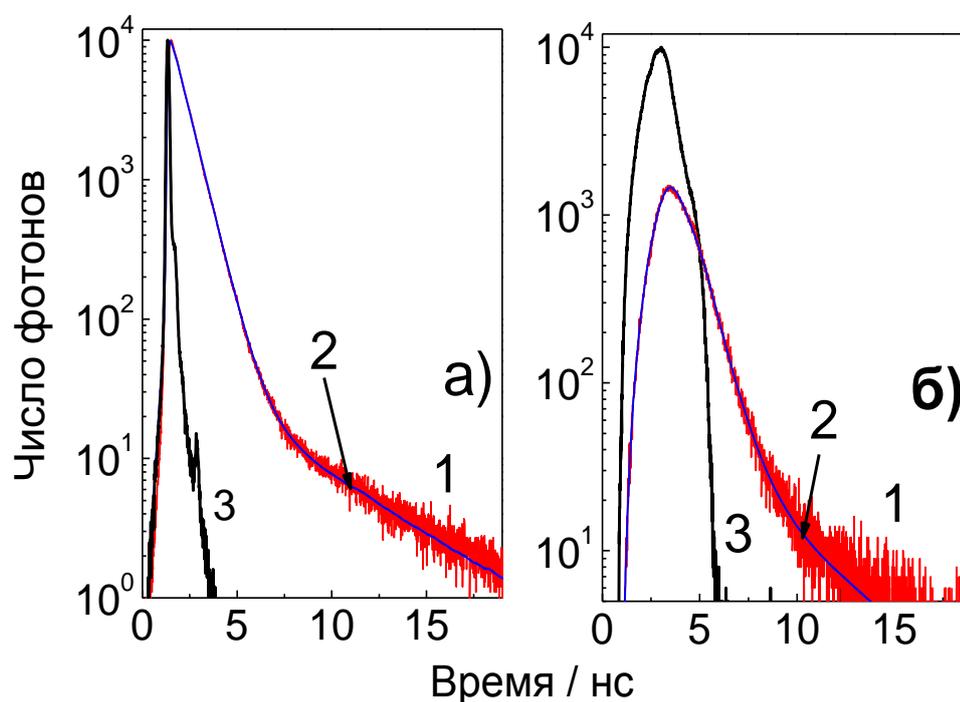


Рисунок 3.10 – 1 – Кинетика флуоресценции этанольного раствора BODIPY11 на 600 нм при возбуждении на длине волны 375 нм (а) и 560 нм (б). 2 – Гладкими кривыми показана наилучшая экстраполяция биэкспоненциальной функцией с временами жизни 0.8 и 5 нс (второе время отвечает на наличие примеси 0.1% по интенсивности в целевом соединении). 3 – Инструментальная функция флуориметра

Исследование галагензамещенных дипирролилметенов показало дальнейшее закономерное уменьшение времен жизни возбужденных состояний в результате увеличения безызлучательных процессов (таблица 5). Наличие двух «тяжелых» атомов брома в структуре комплекса BODIPY6 снижает значение

времени жизни флуоресцентного состояния в 2 раза по сравнению с тетрафенилзамещенным BODIPY10. Дальнейшее замещение брома на йод приводит к закономерному уменьшению $\tau_{\text{фл}}$ и квантового выхода флуоресценции. Как отмечалось в разделе 3.1, для данных комплексов обнаружено интенсивное долгоживущее излучение.

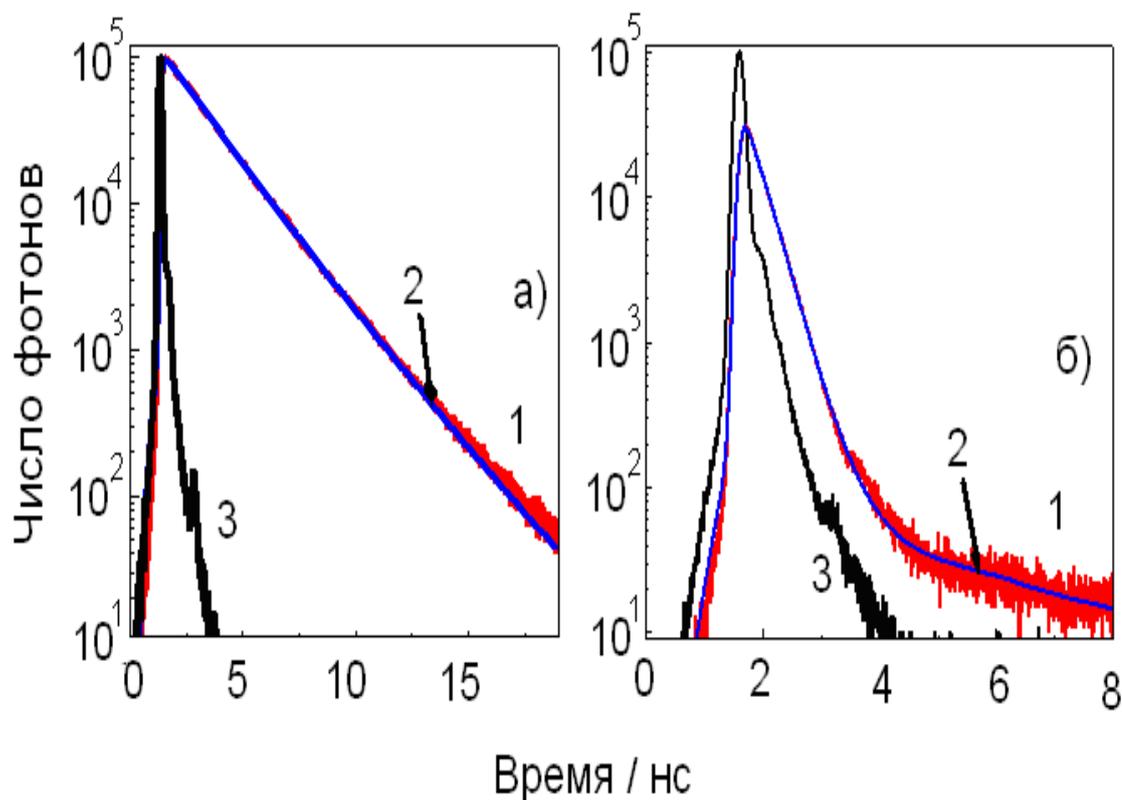


Рисунок 3.11 – 1 – Кинетики флуоресценции этанольных растворов BODIPY6 на 540 нм (а) и BODIPY7 на 530 нм (б) при возбуждении на длине волны 375 нм.

2 – Гладкими кривыми показаны наилучшие экстраполяции биэкспоненциальной функцией с временами жизни 2.7 нс и 0.27 нс, соответственно.

3 – Инструментальные функции флуориметра

Спектры промежуточного поглощения исследованных комплексов BODIPY6,7,10 и 11, полученные методом лазерного импульсного фотолиза, демонстрируют наблюдаемые максимумы поглощения в области 400-440 нм и 630-670 нм (таблица 6, рисунок 3.12).

Таблица 6 – Свойства триплетных состояний галоген-, тетрафенил- и мезо-аза-тетрафенилзамещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов в этаноле, 10^{-5} М

| Соединение | λ_{TT} , нм | $\phi_T(\epsilon_T - \epsilon_{S_0})$, $M^{-1} cm^{-1}$ | ϕ_T | ϵ_T , $M^{-1} cm^{-1}$ | $\frac{k_{T-T}(2 - \phi_T)}{(\epsilon_T - \epsilon_{S_0}) \times l}$ $\times 10^{-4} c^{-1}$ | $k_{O_2} \times 10^{-8}$ $M^{-1} c^{-1}$ |
|------------|---------------------|---|----------|------------------------------------|---|---|
| BODIPY6 | 430 660 | 4200 | 0.57 | 7400 | 39 ± 5 | 4.7 ± 0.3 |
| BODIPY7 | 430 670 | 8400 | 0.56 | 15000 | 30 | 4.7 ± 0.3 |
| BODIPY10 | 440 630 | 150 | 0.009* | 19000* | - | 2.1 ± 0.3 |
| BODIPY11 | 400 | 63 | 0.012* | 10000* | 53 ± 10 | 2.4 ± 0.3 |

* - данные получены методом Т-Т переноса энергии с BODIPY7 на соответствующее соединение

Известные литературные данные для родственных соединений [125,138,139] и резкое сокращение времени жизни в насыщенных воздухом растворах позволили отнести наблюдаемые спектры к Т-Т поглощению соответствующих соединений (рисунок 3.12). В области 450-700 нм на спектрах промежуточного поглощения накладывается просветление из-за исчезновения молекул в S_0 -состоянии.

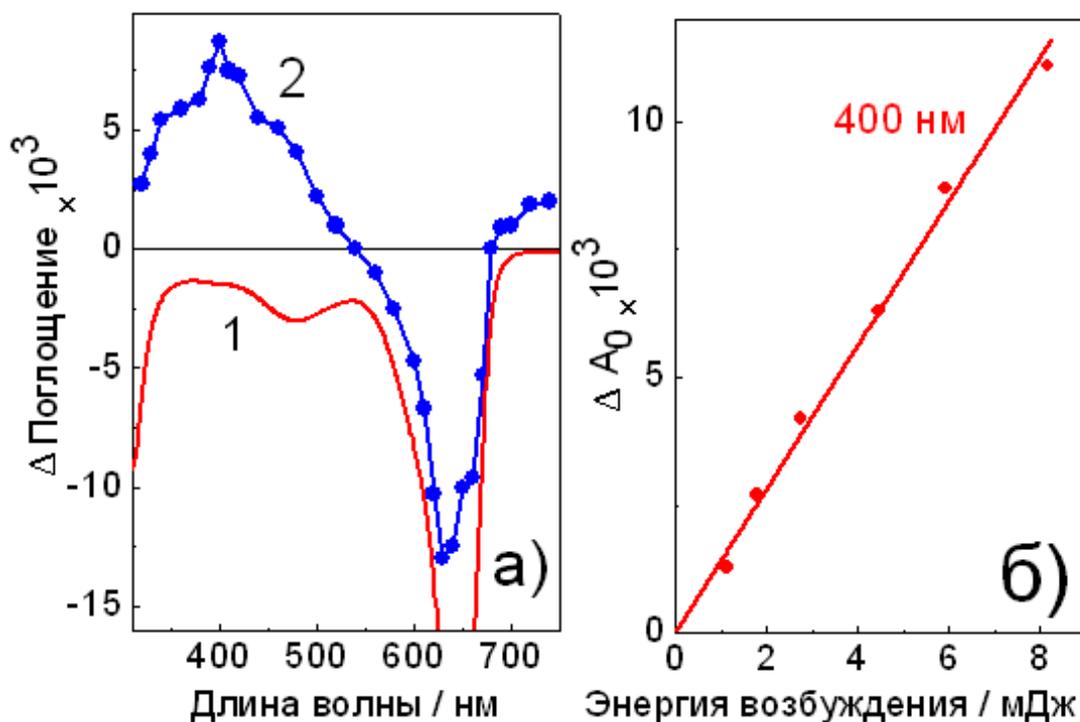


Рисунок 3.12 – Инвертированный спектр поглощения BODIPY11 в обескислороженном этанольном растворе (1) и спектр промежуточного поглощения (2), зарегистрированный через 0.1 мкс после лазерного импульса – а; Выход поглощения на 400 нм в зависимости от энергии возбуждающего импульса – б

Кроме того, введение атомов галогенов увеличивает выход триплетных состояний за счет эффекта «тяжелого атома». На рисунке 3.12 показан характерный спектр промежуточного поглощения для комплекса BODIPY11, с просветлением в области 640 нм (максимум поглощения основного состояния приходится на 646 нм, таблица 3) в то время как на 400 нм приходится эффективный максимум T-T поглощения. Время жизни T-T поглощения в обескислороженных растворах составляет десятки микросекунд и резко падает в присутствии растворенного кислорода вследствие эффективного тушения триплетных состояний комплекса.

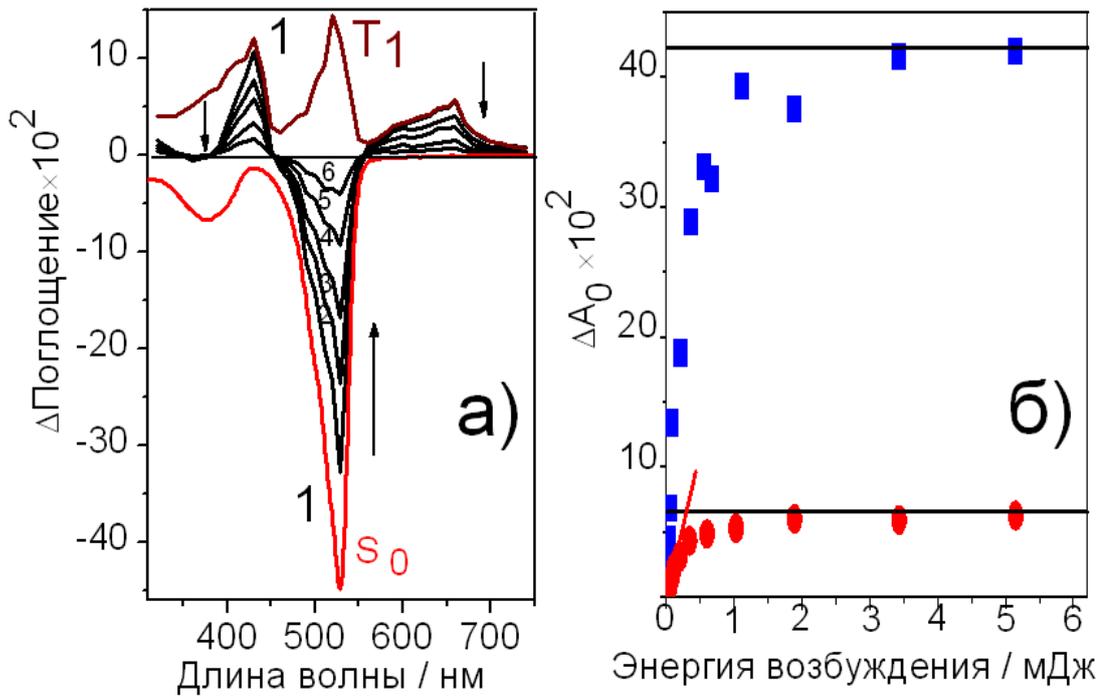


Рисунок 3.13 – Инвертированный спектр поглощения BODIPY6 в обескислороженном этанольном растворе (1) и спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.4 (2), 3.2 (3), 7 (4), 15 (5) и 48 (6) мкс после лазерного импульса – а; Выход поглощения на 440 нм и 660 нм в зависимости от энергии возбуждающего импульса – б

При низких энергиях возбуждения (<0.5 мДж) выход Т-Т поглощения BODIPY6 на 430 нм линейно зависит от энергии возбуждения (рисунок 3.13), что позволяет определить произведение квантового выхода триплетного состояния на разницу коэффициентов поглощения триплетного и основного синглетного состояний ($\phi_T(\epsilon_T - \epsilon_{S_0})$). При высоких энергиях возбуждения наблюдается выход сигнала на насыщение как в максимуме Т-Т поглощения, так и в максимуме полосы основного состояния. Предполагая, что при насыщении происходит полная конверсия основного синглетного в триплетное состояние, зная амплитуду сигнала на насыщении ($\Delta A_{\text{нас}}$), концентрацию ($[S_0]$) и известную величину коэффициента поглощения основного состояния (ϵ_{S_0}), определили значение коэффициента Т-Т поглощения (ϵ_T). Полученные значения ϵ_T для BODIPY6 и ряда других соединений приведено в таблице 6. Зная ϵ_T и произведение $\phi_T(\epsilon_T - \epsilon_{S_0})$ определили квантовый выход триплетных состояний (ϕ_T) исследуемых

соединений. Следует отметить, что полученные величины ϕ_T вполне согласуются с литературными данными для родственных по строению дипирролилметенов [125,138].

В частично обескислороженных растворах кинетика гибели триплетных состояний определяется двумя основными процессами: T-T аннигиляцией и тушением остаточным кислородом. В случае данных реакций наблюдаемая константа скорости (k_{obs}) гибели триплетных состояний, вычисленная из обработки начального участка кинетических кривых по закону первого порядка,

будет иметь вид выражения (12):
$$k_{obs} = k_{O_2}[O_2] + \frac{k_{T-T}(2 - \phi_T)}{(\varepsilon_T - \varepsilon_{S_0}) \times l} \Delta A_0.$$

Наблюдаемая линейная зависимость k_{obs} от начальной амплитуды T-T поглощения (ΔA_0) позволяет определить величину $\frac{k_{T-T}(2 - \phi_T)}{(\varepsilon_T - \varepsilon_{S_0}) \times l}$ (рисунок 3.14). Для

соединений с известным коэффициентом T-T поглощения определили величину самой константы скорости, которая лежит в диапазоне $(4-18) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, характерном для констант T-T аннигиляции триплетных состояний органических хромофоров [125,140].

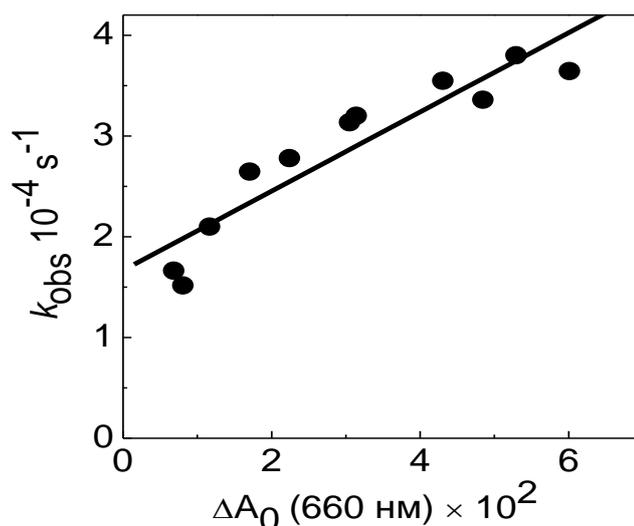


Рисунок 3.14 – Зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) гибели триплетных состояний BODIPY6 на 660 нм от начальной амплитуды T-T поглощения (ΔA_0)

Для определения квантовых выходов и коэффициентов поглощения соединений, демонстрирующих низкую эффективность интеркомбинационной конверсии при прямом возбуждении, был использован метод T-T переноса энергии с применением BODIPY7 в качестве донора триплетной энергии. Данное соединение обладает следующим рядом достоинств: имеет максимум $S_0 - S_1$ перехода на 535 нм ($\epsilon_{S_0}^{535\text{нм}} = 70000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), демонстрирует высокий квантовый выход триплетных состояний (0.56) и хороший коэффициент T-T поглощения в видимой области ($\epsilon_T^{670\text{нм}} = 15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [125]. В случае, когда выход триплетных состояний не очень велик и вкладом T-T аннигиляции можно пренебречь, основными процессами, наблюдаемыми при возбуждении BODIPY7 в присутствии одного из изучаемых соединений (X) будут реакции, схемы которых подробно представлены в разделе 2.4.2.

На рисунке 3.15 приведены экспериментальные данные по кинетике переноса T-T энергии с BODIPY7 на BODIPY11. Рисунок 3.15 а демонстрирует уменьшение времени жизни триплетного состояния BODIPY7 на длине волны регистрации, хорошо удовлетворяющей условию $\epsilon_{T,X}(\lambda) = \epsilon_{S_0,X}(\lambda)$, эти данные были использованы далее для расчета k_{ET} . На рисунке 3.15 б показаны характерные кинетические кривые, демонстрирующие процесс переноса энергии – на 383 нм ($\epsilon_T(383) = \epsilon_{S_0}(383)$), 540 нм ($\epsilon_{T,X}(540) = \epsilon_{S_0,X}(540)$) и 670 нм (максимум T-T поглощения для BODIPY7). Следует отметить, что все кинетические кривые прекрасно описываются биэкспоненциальной формулой с единым набором параметров, что свидетельствует о правильности сделанных предположений.

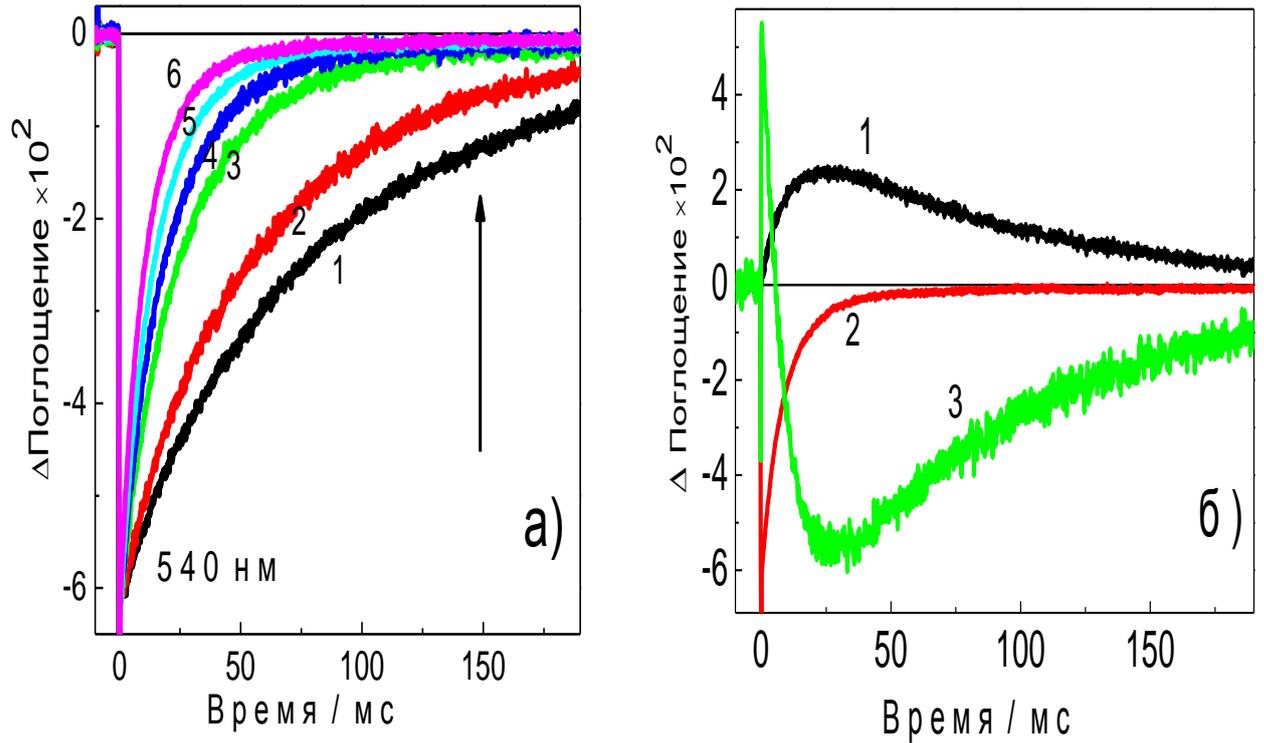


Рисунок 3.15 – Импульсный фотолиз BODIPY7 в присутствии BODIPY11. (а) – кинетические кривые на 540 нм при концентрации BODIPY11 равной 0 (1), 1.7 (2), 7.2 (3), 10.5 (4), 14.3 (5) и 19 (6) $\times 10^{-6}$ М, соответственно.

(б) – кинетические кривые на 383 нм (1), 540 нм (2) и 670 нм (3) при концентрации BODIPY11 равной 19×10^{-6} М

Константа переноса Т-Т энергии, рассчитанная по данным, представленным на рисунке 3.16 а, составляет $4.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, что свидетельствует о высокой эффективности данного процесса. Для определения коэффициента поглощения триплетного состояния BODIPY11 было проведено измерение кинетической кривой на 400 нм при разной энергии возбуждения. На рисунке 3.16 б представлена обработка зависимость параметра $-A$ от C_0 , которая демонстрирует хорошую линейность, что позволяет рассчитать параметр $\alpha = \epsilon_{T,X}(400) - \epsilon_{S_0,X}(400) = 5300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Зная экспериментальное отношение интенсивностей сигналов на 400 нм в спектре Т-Т поглощения BODIPY11 рассчитываем саму величину $\epsilon_{T,X}(400) = 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. По известному значению параметра $\phi_T(\epsilon_{T,X}(400) - \epsilon_{S_0,X}(400)) = 63 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{cm}^{-1}$ (таблица б) определяем квантовый выход триплетного состояния BODIPY11, $\phi_T = 0.012$. Аналогичные эксперименты были проведены и для другого соединения с низким выходом триплетных состояний. Для тетрафенильного комплекса BODIPY10 величина квантового выхода триплетного состояния ниже, чем для BODIPY11, что говорит о более высоком эффекте мезо-аза-замещения в дипирролилметеновых комплексах подобного строения с точки зрения эффективности образования триплетных состояний.

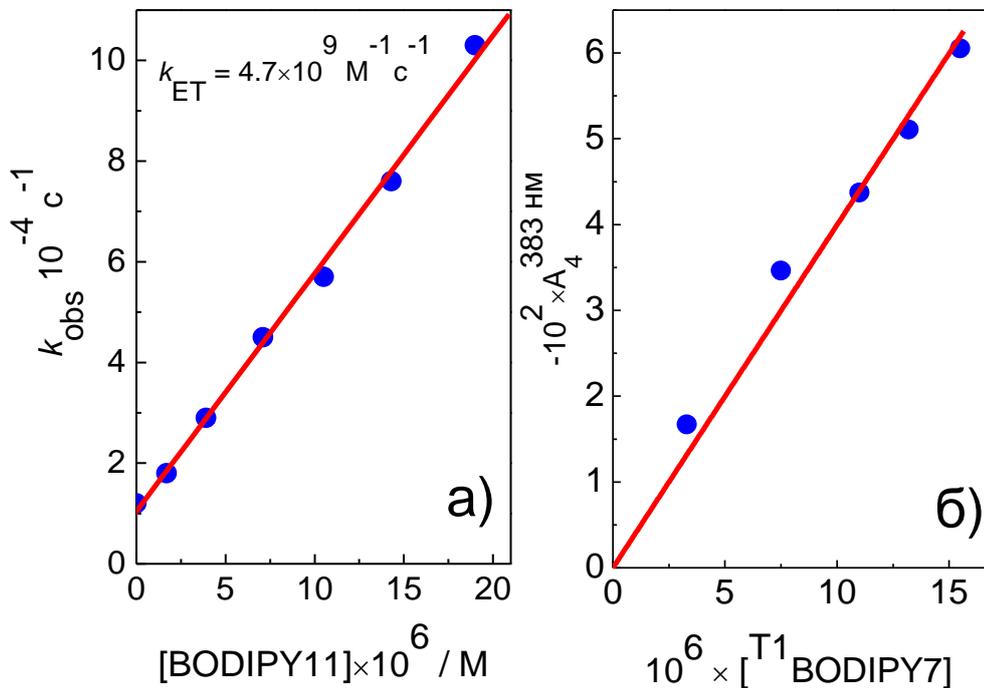


Рисунок 3.16 – Импульсный фотолиз BODIPY7 в присутствии BODIPY11. Зависимость наблюдаемой константы скорости гибели $T1$ BODIPY7 на 540 нм от концентрации BODIPY11 (а). Зависимость параметра $-A_4$ от начальной концентрации триплетного состояния BODIPY7 (б)

3.3 Генерационные свойства растворов и твердотельных образцов

Изучение генерационных характеристик борфторидных комплексов дипирролилметенов выявило следующие особенности: низкий порог генерации дипирролилметеновых комплексов ($W_{\text{пор}} < 1,5\text{-}2 \text{ МВт/см}^2$). Для всех соединений

существует область оптимальных интенсивностей возбуждения, для которых приведены генерационные характеристики: 20-30 МВт/см², в этих условиях эффективность генерации выше, чем при более высоких и более низких плотностях накачки (рисунок 3.17).

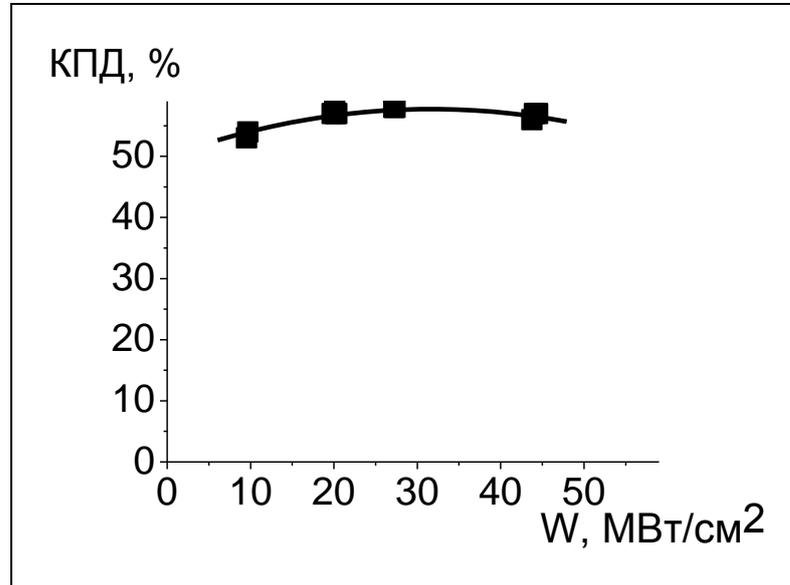


Рисунок 3.17 – Зависимость КПД генерации BODIPY4 в этаноле от плотности мощности возбуждающего излучения

Комплексы BODIPY1 и 2 возбуждались излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера (355 нм). Данные соединения генерируют с эффективностью 20-26% (рисунок 3.18, таблица 7).

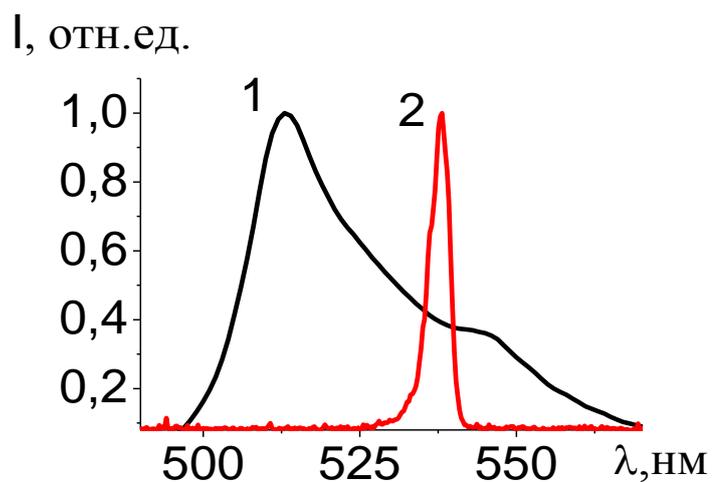


Рисунок 3.18 – Нормированные спектры флуоресценции (1) и генерации (2) BODIPY2 в этаноле, 5×10^{-4} М, $W_{\text{нак}} = 25 \text{ МВт/см}^2$

Таблица 7 – Генерационные характеристики алкилзамещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов в различных средах

| Соединение, растворитель | $\lambda_{ген}$, нм ($\lambda_{возб}$, нм) | КПД ₀ , % ($\lambda_{возб}$, нм) |
|--------------------------|---|---|
| BODIPY1, этанол | 547 (355) | 26 (355) |
| BODIPY2, этанол | 537 (355) | 20 (355) |
| BODIPY2, циклогексан | 544 (355) | 15 (355) |
| BODIPY4, этанол | 560 (532) | 74 (532) |
| BODIPY4, POSS-полимер | 562 (532) | |
| BODIPY4, ПММА | 559 (532) | 70 (532) |
| BODIPY4, 8ММА-POSS | 562 (532) | 90 (532) |
| BODIPY5, этанол | 553 (532) | 54 (532) |
| BODIPY5, циклогексан | 557 (532) | 76 (532) |
| BODIPY5, POSS-полимер | 569 (532) | 20 (532) |
| BODIPY12, циклогексан | 565 (355) | 1 (355) |
| | 567 (532) | 14 (532) |
| BODIPY12, POSS-полимер | 550 (532) | |

Комплексы BODIPY4 и 5 возбуждались второй гармоникой Nd:YAG-лазера (532 нм). Спектры генерации расположены на длинноволновом краю полосы неабсорбированной флуоресценции, т.е., как правило, в максимуме реабсорбированной флуоресценции при выбранной концентрации, и смещаются в зависимости от структуры для изученных соединений незначительно. В области более интенсивного возбуждения ($W > 40$ МВт/см²) спектр генерации смещается на 1.5 – 2 нм в длинноволновую область, что обусловлено увеличением концентрации более высокопороговых сольватов при таких интенсивностях, которые генерируют в данном случае в более длинноволновой области. Полуширина полос неселективной генерации в данных условиях возбуждения составляет 2.5–3 нм.

Изученный тетраметил-добензен-BODIPY5, как и другие, известные из литературы BF₂-дипирролилметены, генерирует в области 553-557 нм (таблица 7) и превосходит по эффективности генерации коммерческие красители для этой области [141,142], при мощности накачки 10-40 МВт/см². Раствор BODIPY5 генерирует с низким порогом $W_{\text{нак}} \leq 1$ МВт/см², причем уже при плотности накачки лазера 1 МВт/см² КПД достигает 43%. Соединение BODIPY4 также достигает высокой эффективности преобразования энергии накачки 74% при мощности накачки 25 МВт/см², по сравнению с сообщенными для этанольных растворов аналогичных соединений в литературе [103,143]. Это может быть связано с более оптимальными в нашем случае концентрациями, а также с особенностями геометрии возбуждения и поляризацией накачки. Степень поляризации и направление колебаний электрического вектора в излучении накачки оказывает существенное влияние на эффективность генерации растворов органических молекул [144].

Растворы органических соединений для использования в различных оптических устройствах изучаются достаточно давно, однако, наибольшее удобство при практической работе связано с применением вместо растворов твердотельных полимерных матриц либо пленок, допированных сложными органическими люминофорами, в частности – комплексами BODIPY [68,142,145]. При этом к органическим красителям-люминофорам предъявляются высокие требования как по эффективности преобразования излучения накачки. В связи с этим в данной работе изучены генерационные свойства разных по строению BODIPY, внедренных в объемные матрицы полиметилметакрилата (ПММА) и в модифицированные путем добавления в метилметакрилат на стадии полимеризации полиэдрального силсесквиоксана (8MMA-POSS), а также пленки на основе POSS-полимера.

При внедрении красителей в полимерные матрицы выявлена общая закономерность смещения максимумов генерации в длинноволновую область относительно растворов. Из данных таблицы 7 следует, что эффективность преобразования излучения накачки в лазерное излучение твердотельными

образцами не ниже, чем в растворах, а для ПММА-образца, окрашенного BODIPY4, с добавлением 8ММА-POSS существенно выше. На рисунке 3.19 приведены зависимости КПД генерации от плотности мощности накачки из которых видно, что все твердотельные образцы имеют низкие пороги генерации (менее 1 МВт/см²), для них практически отсутствует уменьшение эффективности в области больших накачек (свыше 50 МВт/см²).

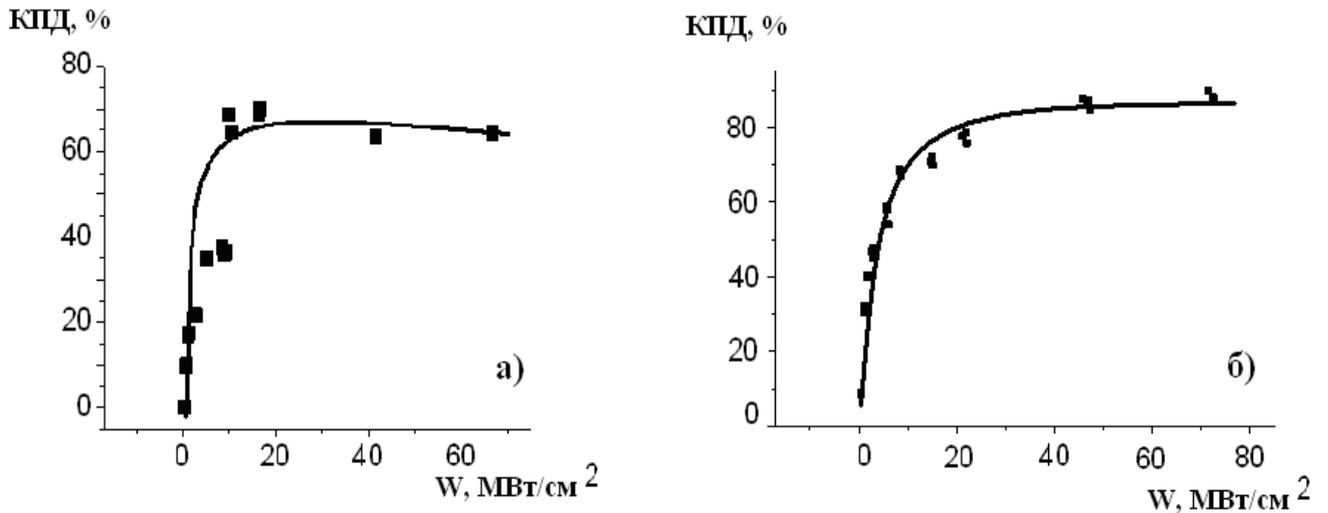


Рисунок 3.19 – Зависимость КПД генерации ($\lambda_{\text{нак}}=532$ нм) от плотности мощности накачки для твердотельных образцов окрашенных BODIPY4 на основе ПММА – (а) и с добавлением наночастиц 8ММА-POSS (13 весовых %) – (б)

Наибольшая эффективность (КПД до 90 %) получена для образца BODIPY4 в модифицированной матрице П(ММА+8ММА-POSS): при энергии накачки $E=50$ мДж выходная энергия с твердотельного образца составляет 45 мДж. Для этого образца наблюдается самый низкий порог генерации: <0.2 МВт/см², а при 0.4 МВт/см² КПД достигает 9 %. Сравнения характеристик BODIPY4 в обычной ПММА и модифицированной матрице подчеркивают связь особенностей генерационных характеристик: повышение КПД, понижение порога – с влиянием добавленных 8ММА-POSS-частиц на спектральные и энергетические характеристики генерации флуорофоров. Следует отметить, что наши результаты согласуются с результатами, приведенными в [142,146] для ряда красителей в растворах и объемных полимерных матрицах, которые также выражаются в увеличении эффективности и понижении порога при возникновении

«лазероподобного» излучения в образцах, содержащих наноразмерные 8ММА-POSS-частицы (13 %), по сравнению с образцами, в которых такие модификации отсутствуют. В [142] сообщается, что в ПММА модифицированной матрице теплопроводность повышается от 0.182 Вт/(м К) для чистой до 0.233 Вт/(м К) для матрицы, содержащей 50 % 8ММА-POSS, что может оказывать влияние на улучшение лазерных характеристик. Однако, это не главная причина таких особенностей, поскольку в кремнийсодержащих гель-матрицах подобное увеличение не приводит к повышению лазерных характеристик [147]. Авторы [142,146] объясняют эти особенности генерации увеличением длины свободного пробега фотона в резонаторе из-за рассеяния излучения на наночастицах, которое и приводит к уменьшению порога и увеличению КПД генерации.

Из данных таблицы 7 следует, что генерационные характеристики твердотельных POSS-полимерных пленок, окрашенных разными BODIPY, так же, как и в объемных матрицах, испытывают длинноволновые сдвиги по отношению к растворам. Поскольку толщина пленки мала, наиболее благоприятной для измерения КПД по сравнению с другими соединениями является POSS-полимер пленка, окрашенная BODIPY5, т.к. в этом случае накачка производится почти в максимум длинноволновой полосы. Для этой пленки КПД с учетом пропускания излучения накачки и двухстороннего выхода генерируемого излучения в плоском волноводе составляет 20 % при $W=15$ МВт/см² и уменьшается до 14 % при 60 МВт/см³. Для других BODIPY поглощенная энергия существенно меньше, поэтому сигнал генерации ниже чувствительности прибора, что не позволяет определить КПД. Количественные ресурсные характеристики при исследовании POSS-полимер пленок микронных толщин могут быть получены только для пленки, окрашенной BODIPY5. Поскольку генерирующий объем 8-микронной пленки мал, то при плотности накачки $W_{\text{нак}}=12$ МВт/см² уменьшение начального $\text{КПД}_0=20$ % до 18 % наступает после 204 импульсов, что соответствует (с учетом пропускания=77 %) 4800 Дж/см³.

Генерационные характеристики комплексов BODIPY8-10 приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Генерационные характеристики тетрафенил- и мезо-замещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов в различных средах

| Соединение, растворитель, 10^{-5} М | $\lambda_{\text{ген}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) | КПД ₀ , % ($\lambda_{\text{возб}}$, нм) |
|---------------------------------------|---|--|
| BODIPY8, этилацетат | 476 (355) | 38 (355) |
| BODIPY8, POSS-полимер | 493 (355) | |
| BODIPY9, этанол | 551 (355) | 16 (355) |
| | 551 (532) | 56 (532) |
| BODIPY10, этанол | 601 (532) | 8.5 (532) |
| BODIPY10, циклогексан | 604 (532) | 8 (532) |
| BODIPY10, POSS-полимер | 612 (532) | |

Комплексы BODIPY8 и 9 возбуждались излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера (355 нм). Наиболее коротковолновым вынужденным излучением обладает мезо-пропаргиламино-BODIPY8: в этилацетате $\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}}=476\text{нм}$ и смещается на 1.5 нм в длинноволновую сторону при увеличении интенсивности возбуждения до 70 МВт/см^2 (рисунок 3.20). Эффективность генерации в оптимальных условиях достигает 38 % при плотности мощности накачки 10 МВт/см^2 , что превышает значение, полученное в [133].

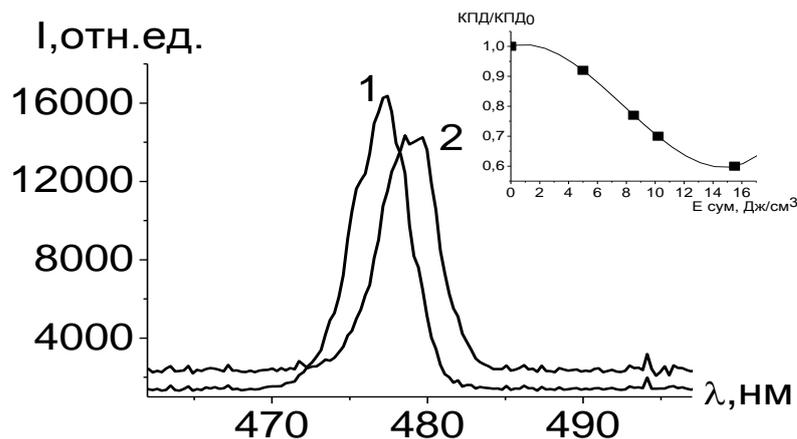


Рисунок 3.20 – Спектр генерации BODIPY8 в этилацетате, $C=5 \times 10^{-3}$ M,
 1 – до облучения: $\lambda_{\text{макс}}=477.4$ нм, $\Delta\lambda_{1/2}=4.4$ нм, $W_{\text{нак}}=10$ МВт/см²,
 2 – после облучения 3 гармоникой (355 нм, $E_{\text{погл}}=15.5$ Дж/см³, $W=10$ МВт/см²),
 $\lambda_{\text{макс}}=479.5$ нм, $\Delta\lambda_{1/2}=4.4$ нм, $W_{\text{нак}}=10$ МВт/см². На вставке: относительное
 уменьшение КПД генерации BODIPY8 в зависимости от поглощенной энергии
 накачки (355 нм)

Это соединение генерирует и в тонкой POSS-полимерной пленке при существенном длинноволновом смещении спектра, при этом генерация зависит от условий возбуждения (интенсивность возбуждения, толщина пленки) (рисунок 3.20).

Соединения BODIPY9 и 10 хорошо поглощают и генерируют при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера (532 нм). Комплекс BODIPY9 обладает высоким значением КПД и наибольшим ресурсом, что делает данное соединение перспективным для практического использования в качестве лазерных сред. Тетрафенилпроизводный BODIPY10 генерирует в наиболее длинноволновой области спектра среди изученных борфторидных дипирролилметеновых комплексов как в этаноле, так и в циклогексане (600-603 нм) практически в максимуме полосы флуоресценции, при этом, благодаря большому стоксовому сдвигу, реабсорбции практически не наблюдается, малый КПД связан, по-видимому, с поглощением T-состояний на длине волны генерации, что подтверждается квантово-химическими расчетами [101]. В POSS-полимерной пленке, окрашенной BODIPY10, тоже генерируется излучение, при

этом форма спектра генерации зависит от толщины пленки и интенсивности возбуждения (рисунок 3.22), что может быть связано с возбуждением неоднородных оптических центров, которые сформированы в твердотельной матрице.

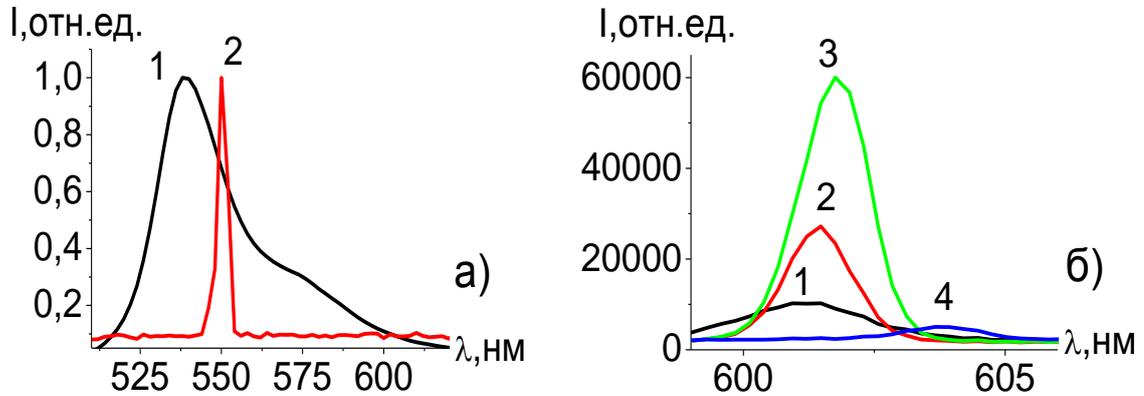


Рисунок 3.21 – (а) – Нормированные спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=480$ нм) – 1 и генерации ($\lambda_{\text{нак}}=532$ нм) – 2 BODIPY9 в этаноле, 5×10^{-4} М; (б) – спектры генерации раствора BODIPY10 в этаноле (5×10^{-4} М) – 1–3 и в циклогексане (2×10^{-4}) – 4. $W=1.7$ МВт/см² – 1, 10 МВт/см² – 2, 4; 40 МВт/см² – 3; $\lambda_{\text{макс}}=601.5$ нм – 1, 2; 601.8 нм – 3; 604 нм – 4. $\Delta\lambda=3$ нм – 1, 4; 1.6 нм – 2; 1 нм – 3

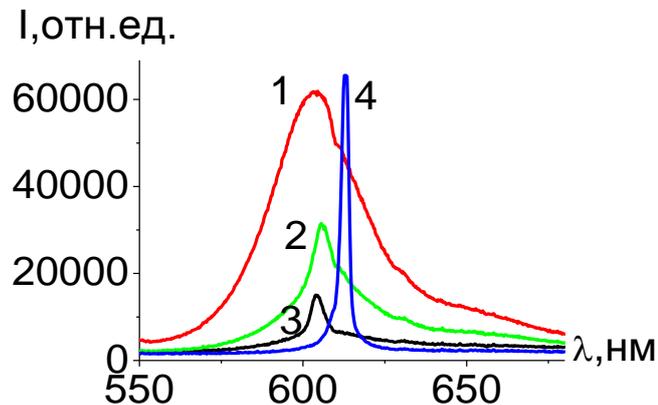


Рисунок 3.22 – Спектры излучения BODIPY10 в POSS-полимерной пленке при возбуждении 2 гармоникой Nd:YAG-лазера, $W=16$ МВт/см² – 1, 40 МВт/см² – (2–4 разные места и число слоев на пленке), 1– 1 слой, $W=16$ МВт/см², $\lambda_{\text{ген}}^{\text{max}}=600$ нм, $\Delta\lambda_{1/2}=34$ нм, 2–2 слоя $W=40$ МВт/см², $\lambda_{\text{ген}}^{\text{max}}=605.5$ нм, $\Delta\lambda_{1/2}=18$ нм, 3–3 слоя, 16 МВт/см², $\lambda_{\text{ген}}^{\text{max}}=604$ нм, $\Delta\lambda_{1/2}=4,5$ нм, 4– 3 слоя, 40 МВт/см², $\lambda_{\text{ген}}^{\text{max}}=612.5$ нм, $\Delta\lambda_{1/2}=2$ нм.

Биядерный комплекс BODIPY12 способен генерировать вынужденное излучение как при возбуждении второй, так и третьей гармониками Nd:YAG-лазера в растворах циклогексана и твердотельных POSS-полимерных пленках на их основе (таблица 7, рисунок 3.23). Значение КПД существенно ниже, чем для изученных алкилзамещенных BODIPY, но выше, чем для биядерных комплексов цинка сходной структуры [148].

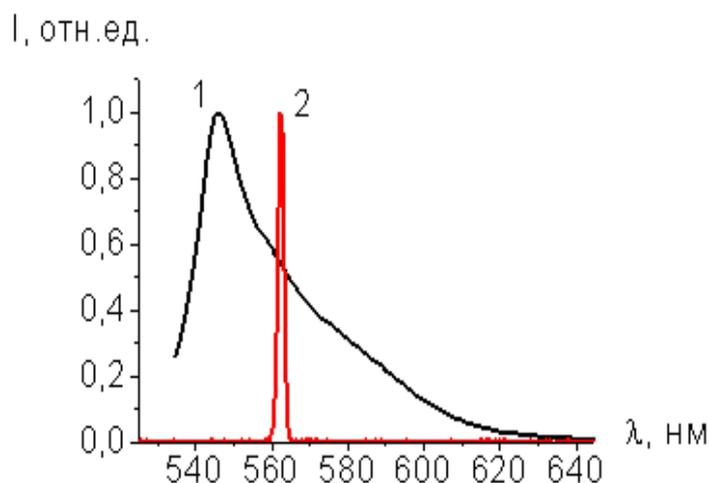


Рисунок 3.23 – Нормированные спектры флуоресценции (1) и генерации (2) BODIPY12 в циклогексанае, 5×10^{-4} М, $W_{\text{нак}} = 25 \text{ МВт/см}^2$

Также была изучена зависимость пропускания этими растворами лазерного излучения от его плотности мощности. Установлено, что этанольные растворы исследуемого соединения нелинейно ослабляет мощное ($W=500 \text{ МВт/см}^2$) лазерное излучение третьей гармоники Nd:YAG-лазера с длиной волны 355 нм: при линейном пропускании $T_0=0.6$, мощное излучение (450 МВт/см^2) имеет пропускание 0.3 (рисунок 3.24). Этанольные растворы BODIPY12 рекомендуются для ограничения мощного импульсного УФ излучения.

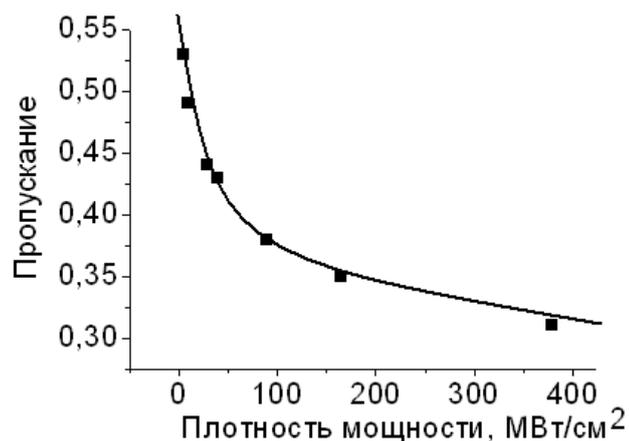


Рисунок 3.24 – Зависимость пропускания от плотности мощности накачки раствора BODIPY12 в этаноле (3×10^{-5} M), $\lambda=355$ нм, $l=1$ см, $V=0,7$ см³

Изученные BODIPY-производные являются новыми, литературные данные по лазерным характеристикам для них, кроме наших работ по растворам этих соединений [100,135], отсутствуют. Приведенные результаты показывают, что с помощью изученных BODIPY-производных можно получить эффективную генерацию практически во всем видимом диапазоне спектра (470-620 нм), намечены пути миниатюризации лазерных сред, что важно для практического использования.

3.4 Исследование стабильности борфторидных комплексов дипирролилметенов

Стабильность комплексов в основном и возбужденных состояниях является важнейшей характеристикой для практических применений. Для успешного использования органических красителей в качестве лазерных сред необходимы знания об их фотостабильности, поскольку именно фотопревращения ответственны за ресурсные характеристики таких соединений. В связи с этим была изучена стабильность борфторидных комплексов дипирролилметенов под действием лазерного излучения для выявления структуры комплексов и растворителей, наиболее подходящих для практического применения в различных оптических устройствах.

Алкилзамещенные комплексы BODIPY1-5 демонстрируют достаточно высокую фотостабильность при возбуждении 2 гармоникой (532 нм) Nd:YAG-

лазера ($\Phi_{\text{фот}}$ порядка 10^{-5} , таблица 9). Фотостабильность BODIPY8 при возбуждении 3 гармоникой (355 нм) существенно ниже, чем для алкилпроизводных BODIPY, возбуждаемых 2 гармоникой.

Таблица 9 – Фотохимические характеристики борфторидных комплексов дипирролилметенов в различных средах

| Соединение, растворитель | $\Phi_{\text{фот}} \times 10^5$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм), [P_{90} , Дж/см ³] |
|--------------------------|--|
| BODIPY1, этанол | 6 (355) [112] |
| BODIPY2, циклогексан | 22 (355) [15] |
| BODIPY4, этанол | 7 (532) [500] |
| BODIPY5, этанол | 4 (532) [480] |
| BODIPY5, циклогексан | 4 (532) [650] |
| BODIPY8, этилацетат | 450 (355) [7] |
| BODIPY8+DABCO | 90 (355) |
| BODIPY9, этанол | 190 (355) [5] |
| BODIPY9+DABCO | 4 (532) [1800] 20 (355) [50] |
| BODIPY12, этанол | 47 (355) |
| BODIPY12, циклогексан | 0.26 (532) |

Для практического применения необходимо найти способ повышения фотостабильности. В связи с этим была изучена фотостабильность при добавлении в раствор диазабициклооктана (DABCO), известного тушителя триплетов и синглетного кислорода, кроме того, это соединение обладает щелочной реакцией. Известно [103,135,136,149,150], что введение добавок в раствор изменяет фотостабильность путем изменения скорости фотопревращений за счет межмолекулярных взаимодействий в возбужденном состоянии. Добавление в этанольный раствор DABCO уменьшает квантовый выход

фотопревращений BODIPY8 – в 5 раз за счет понижения фотодеструкции комплексов из-за уменьшения вероятности протолитической диссоциации с ростом основности среды, а также уменьшения выхода триплетов и синглетного кислорода. Аналогичные закономерности выявлены для BODIPY9. При УФ-возбуждении добавка DABCO уменьшила квантовый выход фотопревращений BODIPY9 в 9 раз (таблица 9).

Анализ полученных результатов и данных, приведенных в [130], показывает, что фотопревращения дипирролилметеновых комплексов осуществляются по нескольким каналам. Эти каналы конкурируют в зависимости от структуры соединения, растворителя, условий возбуждения (длины волны и интенсивности накачки) и излучения (генерация или флуоресценция). При УФ-возбуждении (355 нм) этанольных растворов BODIPY преобладает канал фотопревращений, связанный с образованием синглетного кислорода через взаимодействие $^3\text{O}_2$ с триплетами BODIPY, выход которых существенно возрастает при таком возбуждении. Выход фотопревращений в этом канале выше в 26 раз по сравнению с длинноволновым возбуждением, а результатом таких фотопревращений является фотопродукт, поглощающий в области 370–400 нм. Предполагаемая структура фотопродукта приведена в [130], который образуется, как полагают эти авторы, в результате атаки углерода C_8 синглетным кислородом с последующим его встраиванием в углеводородный скелет BODIPY.

Зачастую при синтезе твердотельных образцов, окрашенных BODIPY, используют среды с добавлением кислот и щелочей. Для успешного практического применения BODIPY-комплексов необходимы знания об особенностях их поведения в различных средах, в том числе в присутствии кислотных и щелочных добавок. В связи с этим были изучены такие характеристики в протонодонорных средах различной кислотности для выявления наиболее подходящих для практического использования в оптических устройствах.

Согласно [129,151,152] и изученным спектральным изменениям (таблица 10), механизм процесса протолитической диссоциации алкилзамещенных

BODIPY1–BODIPY4 включает начальные стадии связывания протонов с электроотрицательными атомами фтора BF₂-дипирролилметена [BF₂L], что ослабляет координационные связи B–N, B–F и приводит к их разрыву с присоединением протона к пиррольному азоту и образованием протонированной формы лиганда H₂L⁺ через одну изобестическую точку. Это свидетельствует о том, что третий хромофор – молекулярная форма HL не накапливается в растворе в регистрируемых концентрациях (рисунки 3.25-3.27). Следует отметить, что спектральные изменения в подкисленных растворах алкил-BODIPY необратимы в отличие от нейтральных молекул, испытывающих кислотно-основное равновесие в таких условиях. Для одиночных молекул оно характеризуется значением pK_a, которое в разбавленных водных растворах равно отрицательному логарифму концентрации протонов в растворе = -lg[HCl], при котором протонирование электроотрицательного центра в молекуле осуществляется на 50 %. В случае BODIPY взаимодействие с протоном осуществляется по комплексообразованию необратимо, поэтому величина -lg[HCl], характеризует устойчивость комплекса в протонодонорных средах.

Таблица 10. Спектральные сдвиги, значения -lg[HCl] в соответствующем состоянии этанольных растворов алкил- и галогензамещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов

| Соединение | $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ ([BF ₂ L]), нм | $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ ([H ₂ L ⁺]), нм | -lg[HCl] (S ₀) | -lg[HCl] (S ₁) ^{Ф-К} | -lg[HCl] (S ₁) ^{Фл} |
|------------|--|---|-------------------------------|--|---|
| BODIPY1 | 504 | 462 | -0.1 | -3.8 | -0.1 |
| BODIPY2 | 504 | 467 | 0.3 | -2.9 | 0.2 |
| BODIPY3 | 527 | 482 | 0.6 | -3.1 | 0.7 |
| BODIPY4 | 528 | 484 | 0.4 | -3.0 | 0.4 |
| BODIPY5 | 526 | 485 | 0.1 | -3.2 | 0.1 |
| BODIPY6 | 526 | 489 | -0.2 | -3.2 | -0.4 |
| BODIPY7 | 535 | 467 | -0.5 | -5.9 | 0.4 |
| BODIPY12 | 537 | 494 | 0.1 | -3.2 | 0.4 |

В ряду алкилзамещенных комплексов BODIPY1 – BODIPY4 наиболее нестабильным в основном состоянии и диссоциирующим при самых низких концентрациях кислоты в растворителе ($-\lg[\text{HCl}]=0.6$) является гексаметилзамещенный BODIPY3 (таблица 10). Далее увеличение стабильности комплексов происходит при уменьшении числа и симметрии расположения алкильных групп в структуре хромофорных лигандов (т.е. уменьшении суммарного положительного +I-индукционного эффекта).

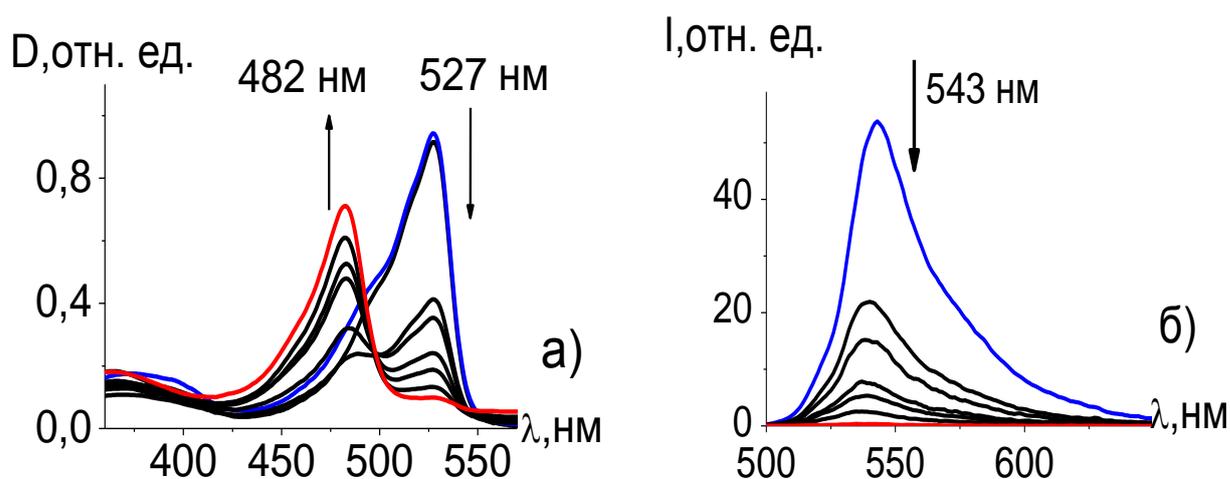


Рисунок 3.25 – Изменения спектров поглощения (а) и флуоресценции (б) BODIPY3 ($\lambda_{\text{возб}}=480$ нм) в этаноле при добавлении HCl (1-20 об. %)

В комплексе BODIPY5 наличие в заместителях $-\text{CH}_2$ -группы исключает сопряжение фенильной ароматической системы и π -системы дипиррольного остова. Единственно возможный в этом случае $-I$ индуктивный эффект арильных заместителей вызывает увеличение устойчивости BODIPY5 в сравнении со структурным аналогом BODIPY4 как в основном, так и в возбужденном состояниях.

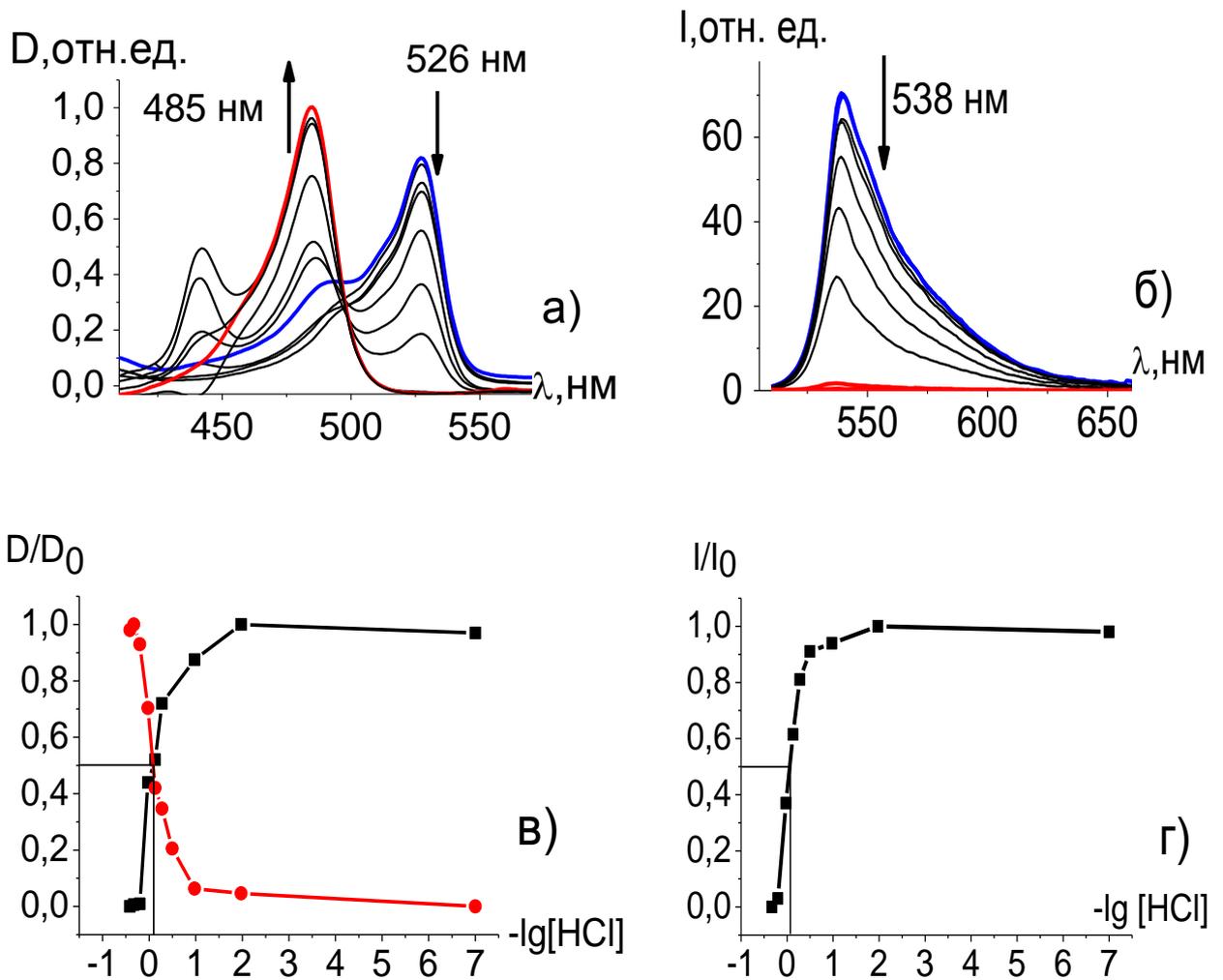


Рисунок 3.26 – Изменения спектров поглощения (а) и флуоресценции (б) BODIPY5 ($\lambda_{\text{возб}}=504$ нм) в этаноле при добавлении HCl (1-25 об. %); Кривые титрования для поглощения на 525 нм и 485 нм (в) и флуоресценции на 538 нм (г)

Введение электроакцепторных атомов брома в BODIPY6 и йода в BODIPY7 приводит к снижению значения $-\lg[\text{HCl}]$, т.е. увеличению стабильности комплексов к диссоциации (таблица 10). Следует отметить, что обнаруженная для BODIPY закономерность отличается от аналогичной, полученной для биядерных дипирринов цинка, где увеличение индукционного эффекта заместителей вызывает рост стабильности комплексов [153], что можно объяснить наличием в BODIPY электроотрицательного фтора, и отсутствием такого центра в биядерных Zn-дипирринах.

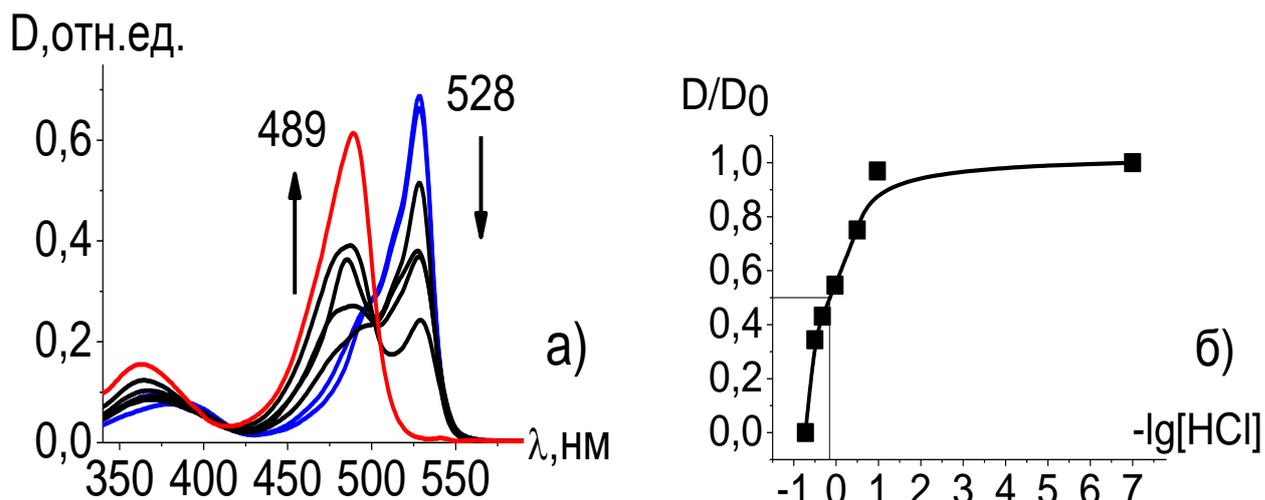


Рисунок 3.27 – Изменение спектров поглощения (а) BODIPY6 в этаноле при добавлении HCl (1-50 об. %). Кривая титрования для поглощения на 528 нм (б)

На основании спектральных сдвигов определены значения $-\lg[\text{HCl}]$ для S_1 Франк-Кондоновского состояния (таблица 10), из которых следует, что стабильность возбужденных комплексов, как правило, выше, чем в основном состоянии, что согласуется с высокой фотостабильностью лазерных сред на основе алкил-BODIPY.

В спектрах флуоресценции также наблюдаются изменения (рисунок 3.25, 3.26, 3.28). При переходе лиганда в протонированную форму интенсивность флуоресценции уменьшается вследствие уменьшения концентрации сильных флуорофоров – BODIPY-комплексов и увеличения доли образующихся протонированных лигандов H_2L^+ , квантовый выход флуоресценции которых не превышает 0.003 [154].

Кислотная диссоциация бис-дипирролилметенового комплекса BODIPY12 (рисунок 3.28) происходит по аналогичной схеме, но наличие электроноакцепторного заместителя в центральном $>\text{CHCF}_3$ -спейсере и меньшее число метильных заместителей в каждом дипирролилметеновом фрагменте (один из которых замещен на электроноакцепторный BF_2L -радикал) приводит к увеличению стабильности BODIPY12 в основном и возбужденных состояниях по

сравнению с монодипирролилметеновым гескаметилованным аналогом BODIPY3 (таблица 10).

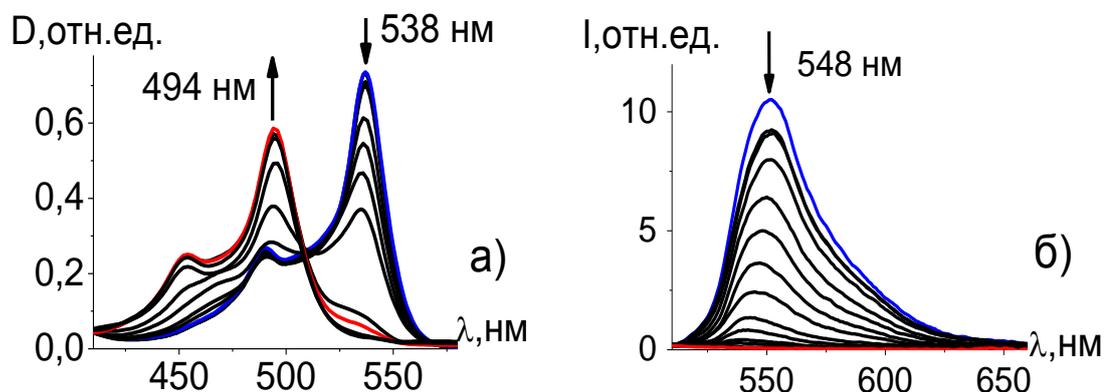


Рисунок 3.28 – Изменения в спектрах поглощения (а) и флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=480$ нм) (б) BODIPY12 в этаноле при добавлении HCl (1-50 об. %)

Полученные результаты по изучению стабильности в протонодонорных средах показывают, что для изученных алкил- и галогензамещенных BODIPY слишком мала вероятность фотодиссоциации комплексов в нейтральных растворах или в растворителях со слабо выраженными протонодонорными свойствами. Для этого необходимы сильно подкисленные среды ($-\lg[\text{HCl}] < -3$), что согласуется с утверждением о высокой фотохимической стабильности лазерных красителей класса алкил-BODIPY в этаноле ($\phi_{\text{фот}}^{532} \cong 10^{-5}$) [100,135,136].

Введение фенильных групп, а также мезо-замещение различного типа существенно влияет на устойчивость BODIPY (таблица 11).

Таблица 11. Спектральные сдвиги, значения $-\lg[\text{HCl}]$ в соответствующем состоянии этанольных растворов фенил- и мезо-замещенных борфторидных комплексов дипирролилметенов.

| Соединение | $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ ($[\text{BF}_2\text{L}]$), нм | $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ ($[\text{H}_2\text{L}^+]$), нм | $-\lg[\text{HCl}]$ (S_0) | $-\lg[\text{HCl}]$ (S_1) ^{Ф-К} | $-\lg[\text{HCl}]$ (S_1) ^{Фл} |
|------------|--|---|---------------------------------|--|---|
| BODIPY8 | 409 | 375 | 0.3 | -3.8 | 0.3 |
| BODIPY9 | 522 | 516 | 0.1 | -0.1 | 1.1 |
| BODIPY10 | 565 | 580 | -0.9 | -0.3 | -0.8 |
| BODIPY11 | 646 | 675 | -0.7 | 0 | -0.6 |

Стабильность BODIPY8 в S_0 состоянии близка к стабильности тетраметилзамещенного BODIPY2: $-\lg[\text{HCl}]=0.3$. Это согласуется с высокими электронодонорными свойствами пропаргиламиногруппы, которые могут увеличить отрицательный заряд на координационном центре и быть причиной меньшей устойчивости BODIPY8 как в S_0 , так и в $S_1^{\text{фл}}$ состояниях по сравнению с алкил-BODIPY, как и получено в эксперименте (таблицы 10, 11). Уменьшение протонодонорных свойств среды (основные добавки, например, DABCO) повышает стабильность и фотостабильность BODIPY8, как получено в эксперименте.

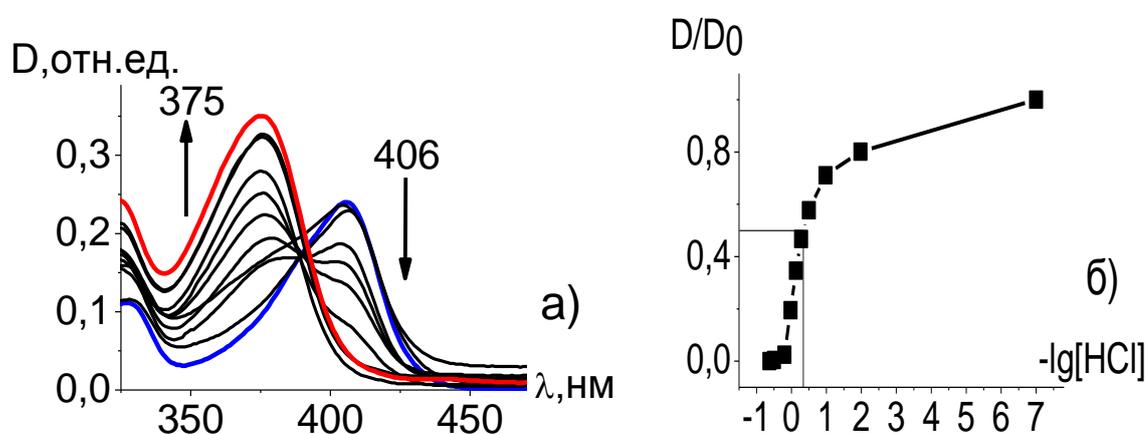


Рисунок 3.29 – Изменение спектров поглощения (а) BODIPY8 в этаноле при добавлении HCl (0,1-50 об. %). Кривая титрования для поглощения на 406 нм (б)

Фенилзамещенные борфторидные комплексы дипирролилметенов существенно отличаются от алкил- и галоген-замещенных BODIPY в подкисленных растворах. Полученная для BODIPY9 картина спектральных превращений не содержит изобестической точки: с увеличением концентрации кислоты вплоть до 50 % HCl интенсивность поглощения почти не изменяется при незначительном коротковолновом смещении максимума (таблица 11, рисунок 3.30), а увеличение выхода интеркомбинационной конверсии при УФ-возбуждении свидетельствует о другом механизме разрушения хромофорной π -системы: например, в подкисленных средах вследствие окислительно-восстановительных процессов, протекающих, как правило, по метиновому спейсеру дипирролилметеновых хромофоров с участием кислорода, радикалов

или других окислительно-восстановительных агентов [103,149,150,155]. Основными продуктами таких реакций становятся неокрашенные дипирролилметановые структуры и замещенные пирролы, поглощающие в ближней УФ-области спектра.

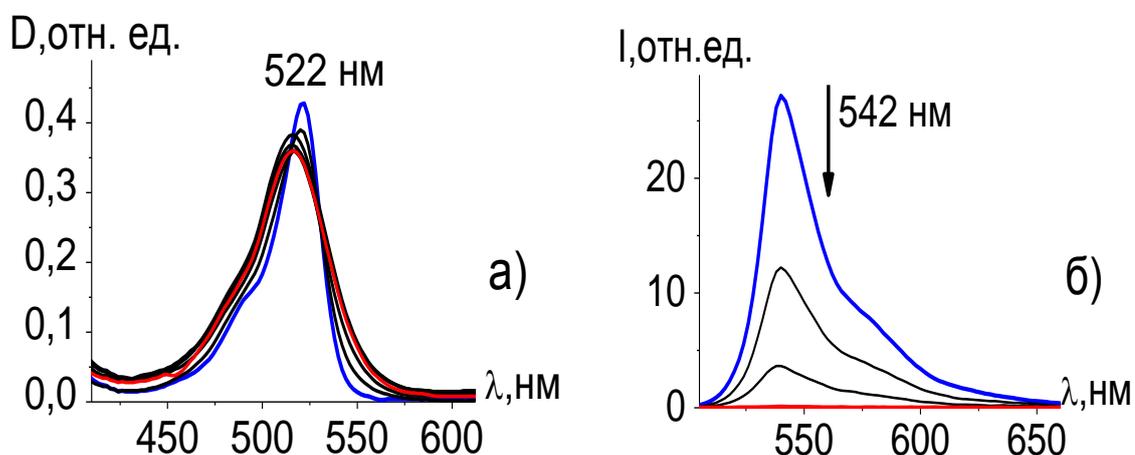


Рисунок 3.30 – Изменения в спектрах поглощения (а) и флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=475$ нм) (б) BODIPY9 в этаноле при добавлении HCl (1-50 об. %)

В основном состоянии мезо-фенилзамещенный BODIPY9 более устойчив, чем его незамещенный аналог BODIPY4, очевидно, за счет отрицательного электронного эффекта арильного заместителя, выходящего из плоскости дипирролилметанового ядра. Однако в S_1 состоянии устойчивость комплекса меньше, чем для всех рассмотренных алкил-производных BODIPY1 – BODIPY4 (таблицы 10, 11) При этом флуоресценция тушится на 50 % уже при добавлении 1 % (0.1M) HCl.

Комплекс BODIPY10, содержащий в своей структуре четыре фенильных группы, плоскости которых примерно параллельны и несколько отклоняются от плоскости лиганда [101], является наиболее устойчивым к действию протонодонорной среды. В отличие от обсуждаемых выше алкил-BODIPY, спектральные изменения подкисленных растворов BODIPY10 проявляются в падении интенсивности основной полосы поглощения и смещении ее в длинноволновую сторону в практически концентрированной HCl (рисунок 3.31), что указывает на изменение центра протонирования: вместо

комплексообразователя протон присоединяется по π -системе фенильных циклов, приводя к увеличению pK_a при возбуждении из-за увеличения электронной плотности на фенильных циклах.

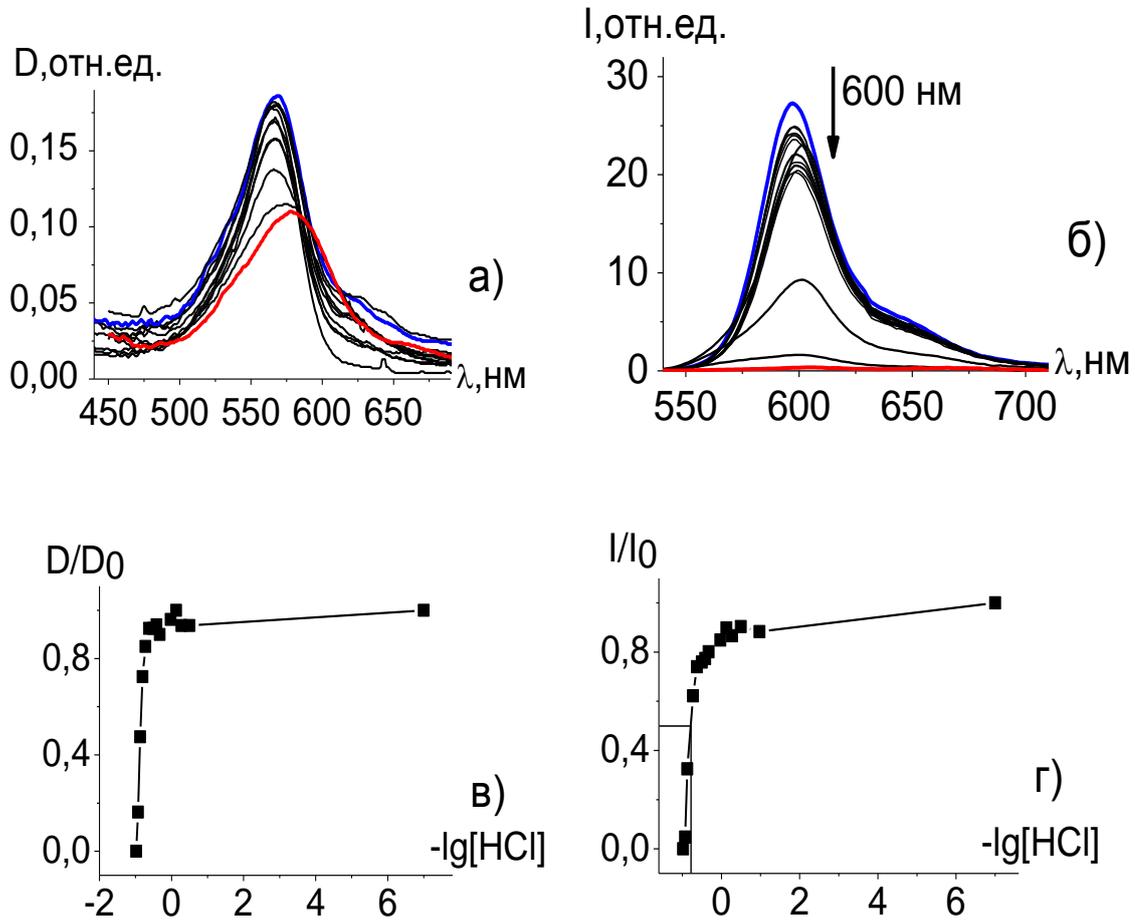


Рисунок 3.31 – Изменения спектров поглощения (а) и флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}=520$ нм) (б) BODIPY10 в этаноле при добавлении HCl (1-90 об. %); Кривые титрования для поглощения на 565 нм (в) и флуоресценции на 600 нм (г)

Одним из наиболее устойчивых соединений в протонодонорных средах является и BODIPY11, для которого $-\lg[HCl]$ в (S_0) состоянии = -0.7 , и в отличие от предыдущих структур в подкисленных растворах наряду с уменьшением интенсивности наблюдается незначительный длинноволновый сдвиг полосы S_0-S_1 поглощения подкисленных растворов (рисунок 3.32).

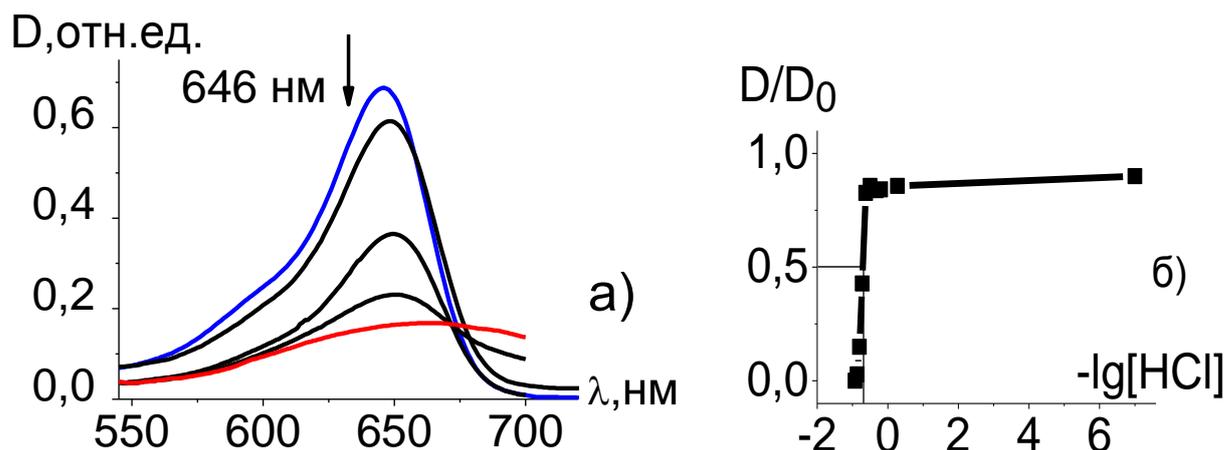


Рисунок 3.32 – Изменения спектра поглощения (а) BODIPY11 в этаноле при добавлении HCl (1-90 об. %); Кривая титрования для поглощения на 646 нм (б)

Кроме того, в отличие от остальных изученных BODIPY, которые в подкисленных растворах испытывают необратимую деструкцию в результате отрыва комплексообразователя и образования протонированного лиганда, для BODIPY11 наблюдается восстановление спектральных характеристик при разбавлении подкисленных растворов нейтральным этанолом. Это означает, что в подкисленных растворах BODIPY11 протонируется атом азота в мезо-положении, на котором локализуется отрицательный заряд, благодаря неподеленной электронной паре.

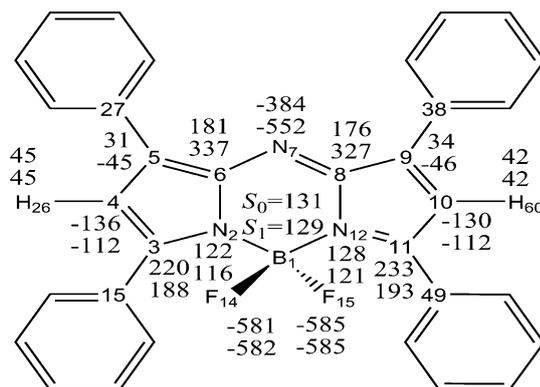


Рисунок 3.33 – Распределение электронной плотности ($q \cdot 10^{-3} e$) в S_0 и S_1 состояниях в молекулы BODIPY11

Анализ зарядового распределения, полученный на основе квантово-химических расчетов в основном и электронно-возбужденном состояниях с использованием пакета программ на основе полуэмпирического метода

частичного пренебрежения дифференциальным перекрывание (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией (рисунок 3.33) показывает, что самый большой отрицательный заряд для BODIPY11 в основном и возбужденном состояниях сосредоточен на атомах фтора (BF_2), однако, на атоме мезо-азота также локализован значительный отрицательный заряд как в S_0 , так и в S_1 состояниях. Поскольку диссоциация комплекса с отрывом комплексообразователя осуществляется с участием как минимум цепочки из трех атомов: F–B–N [156], общий отрицательный заряд на этой цепочке в S_0 состоянии составляет $-0.326 e$, что на $0.06 e$ меньше величины отрицательного заряда на атоме мезо-азота. Это свидетельствует о конкуренции обратимого протонирования по атому мезо-азота над протонированием комплексообразователя, приводящем к необратимой диссоциации комплекса BODIPY11. В S_1 состоянии эта ситуация усугубляется: отрицательный заряд на F–B–N-цепочке составляет $-0.335 e$, в то время как на мезо-азоте сосредоточено $-0.552 e$, что предпочтительно для присоединения протона в возбужденном состоянии по этому центру, по сравнению с необратимой диссоциацией комплекса, которая маловероятна в данном случае. Это должно свидетельствовать о повышенной фотостабильности BODIPY11 (отсутствию фотодиссоциации) в протондонорной среде, что и наблюдается в эксперименте (таблица 11).

Таким образом, для необратимого выхода комплексообразователя из этого комплекса нужны более высокие концентрации кислоты, как в основном, так и в возбужденных состояниях, что обеспечивает высокую устойчивость и фотостабильность комплекса (таблица 9). Необходимы дополнительные исследования, выходящие за рамки данной работы, для однозначного установления механизма протонирования BODIPY11, а высокая устойчивость к кислотной диссоциации существенно расширяет диапазон кислотности протондонорных сред, которые могут быть использованы на практике для этого соединения.

3.5. Сенсорные свойства

Как отмечено в разделе 3.1, для галогензамещенных комплексов BODIPY6 и 7 выявлено наличие флуоресценции с высокой константой тушения триплетов кислородом (таблица 6), что позволило провести исследования сенсорных свойств для данных соединений. Поскольку сенсорные свойства требуется оценивать при комнатной температуре, были приготовлены окрашенные галогенпроизводными BODIPY твердотельные образцы на основе метилцеллюлозы с различной концентрацией внедренных флуоресцирующих красителей для того, чтобы минимизировать безызлучательные процессы из T-состояний, характерные для жидких растворов. Ввиду чрезмерной гигроскопичности метилцеллюлозы, что может затруднить целевое использование красителя в качестве сенсора в средах повышенной влажности, были приготовлены еще и полимерные пленки на основе POSS-полимера, окрашенного на стадии полимеризации комплексом BODIPY7, что позволит использовать такую среду в условиях повышенной влажности газовой смеси. Наличие объемных неорганических звеньев в виде полиэдрального силсесквиоксана (PSS) в полимерной цепи (поли-[(пропилметакрил-гептаизобутил- PSS)-ко-стирола] также обеспечивает хорошую газопроницаемость, т.е. доступ тушителя к флуоресцирующим молекулам, тушение флуоресценции молекулярным кислородом и ее разгорание в атмосфере аргона.

Для изученных твердотельных образцов (матриц и пленок) отмечено изменение интенсивности люминесценции комплексов BODIPY в различных условиях, т.е. тушение флуоресценции в атмосфере кислорода и ее разгорание в атмосфере аргона (рисунок 3.34).

Основными характеристиками сенсора являются время отклика системы на поступление аналита, область определяемых концентраций, и в первую очередь чувствительность к аналиту, определяемая для оптических сенсоров отношением I_0/I_{100} , где I_0 и I_{100} -интенсивность люминесценции при 0 и 100% аналита соответственно [115].

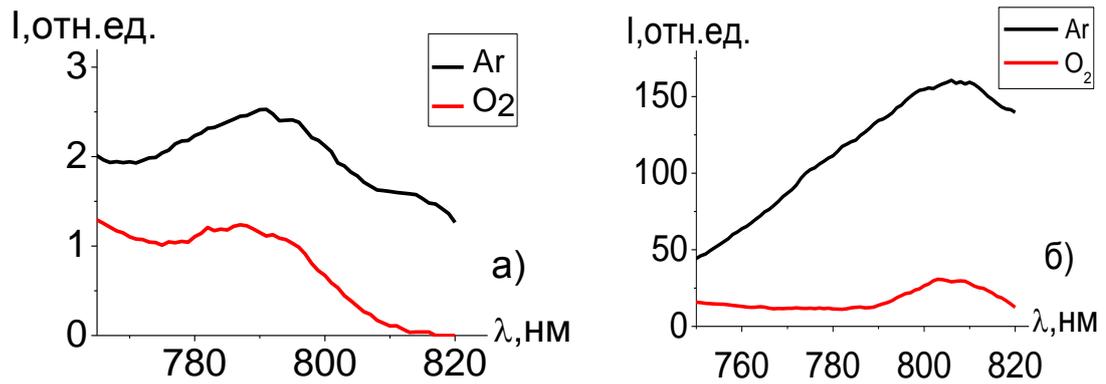


Рисунок 3.34 – Спектры фосфоресценции BODIPY6 ($\lambda_{\text{рег}}=795$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=525$ нм) (а) и BODIPY7 ($\lambda_{\text{рег}}=805$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=535$ нм) (б) в матрице метилцеллюлозы в атмосфере аргона (Ar) и кислорода (O₂)

Согласно полученным результатам время отклика на переключение газового потока от аргона к кислороду, из смеси и назад для галогенированных комплексов BODIPY составляет порядка 40-50 секунд (рисунок 3.35). Наиболее ярко сенсорные свойства проявляет комплекс BODIPY7, содержащий в своей структуре два атома йода [149]. Чувствительность для данного образца на основе метилцеллюлозы достигает 17,2, для пленочного образца несколько ниже, 12.

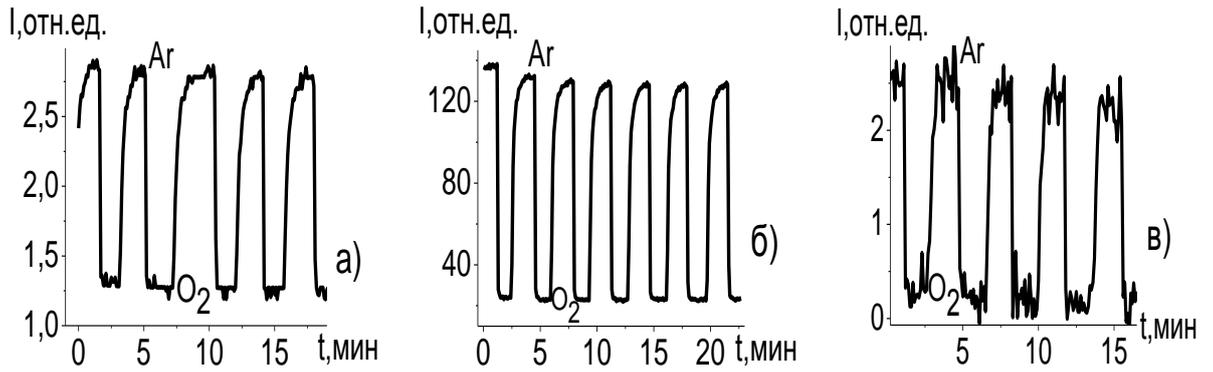


Рисунок 3.35 – Изменение интенсивности фосфоресценции

BODIPY6 ($\lambda_{\text{рег}}=795$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=525$ нм) в матрице метилцеллюлозы – (а), BODIPY7 в матрице метилцеллюлозы ($\lambda_{\text{рег}}=805$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=535$ нм) – (б) и в POSS-полимер-пленке ($\lambda_{\text{рег}}=805$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=545$ нм) – (в) в атмосфере аргона (Ar) и кислорода (O_2)

Измерение зависимости интенсивности фосфоресценции от концентрации кислорода и построение калибровочных кривых – зависимостей Штерна-Фольмера с линейным участком на них, можно использовать для определения концентрации кислорода (аналита), находящегося в сольватной оболочке триплетно-возбужденной молекулы сенсора. Зависимости Штерна-Фольмера приведены на рисунках 3.36-3.38. Наличие прямолинейной зависимости, характеризующей относительное уменьшение интенсивности люминесценции в расчете на 1 моль/л аналита, позволяет по измеряемому относительному уменьшению люминесценции определять концентрацию аналита-тушителя.

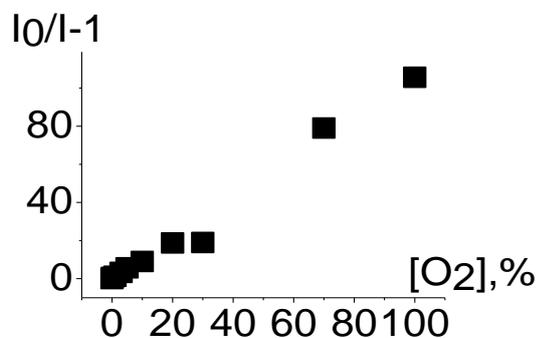


Рисунок 3.36 – Зависимость Штерна-Фольмера BODIPY6 в матрицах метилцеллюлозы ($\lambda_{\text{рег}}=795$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=525$ нм)

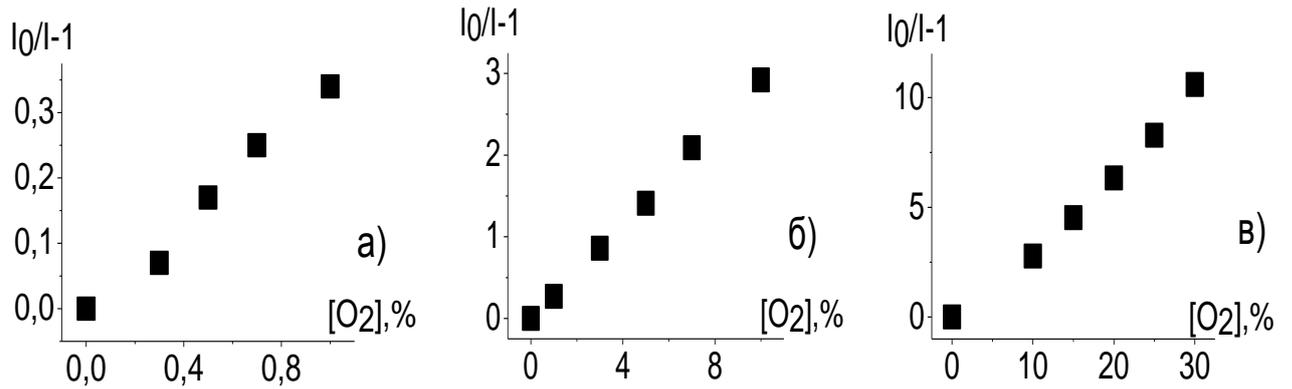


Рисунок 3.37 – Зависимость Штерна-Фольмера BODIPY7 в матрицах метилцеллюлозы ($\lambda_{\text{рег}}=805$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=535$ нм). Содержание кислорода изменяется в интервале от 0 до 1 % (а), от 0 до 10 % (б), от 0 до 30 % (в)

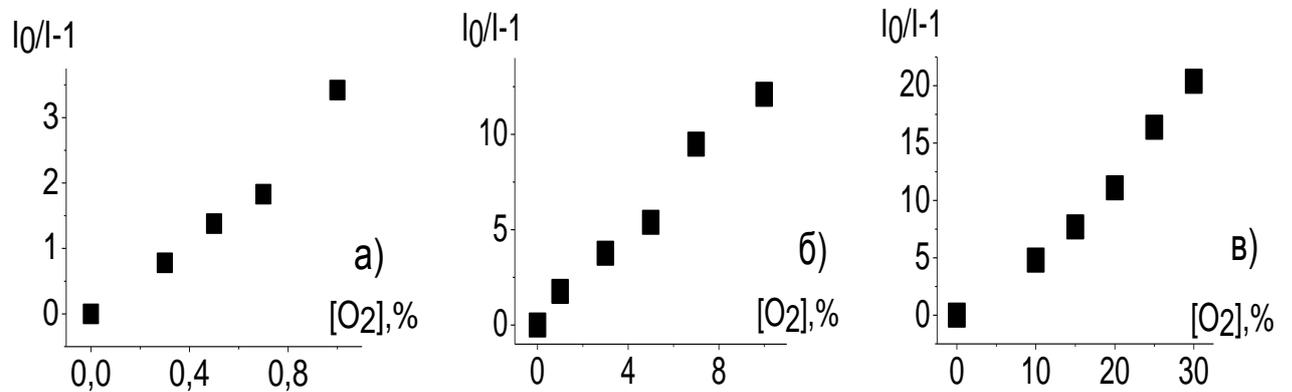


Рисунок 3.38 – Зависимость Штерна-Фольмера BODIPY7 в POSS-полимер пленке ($\lambda_{\text{рег}}=800$ нм, $\lambda_{\text{возб}}=545$ нм). Содержание кислорода изменяется в интервале от 0 до 1 % (а), от 0 до 10 % (б), от 0 до 30 % (в)

Таким образом, возможность использования галогенированных комплексов BODIPY в качестве основы для создания сенсоров на кислород является очевидной. Также следует отметить низкую себестоимость данных соединений, ввиду отсутствия дорогих компонентов, что является преимуществом перед существующими на сегодняшний день сенсорными системами на основе металлов платиновой группы.

Заключение

Основные полученные результаты работы можно сформулировать следующим образом:

1. Изучены спектрально-люминесцентные свойства и фотоника (определены квантовые выходы люминесценции, временные характеристики флуоресценции, фосфоресценции, спектры поглощения триплетно-возбужденных состояний, квантовые выходы триплетных состояний и фотопревращений, установлена возможность и определены константы тушения триплетов кислородом) для двенадцати BODIPY-комплексов в зависимости от их структуры, типа и фазового состояния растворителя, длины волны и интенсивности возбуждающего излучения.

2. На основании анализа полученных результатов выбраны соединения и исследованы генерационные характеристики алкил-, дибензил-, тетрафенил-, и мезо-замещенных BODIPY-комплексов в растворах и твердотельных образцах: определены КПД, спектры генерации, ресурс работы лазерных сред и квантовые выходы фотопревращений в зависимости от длины волны и интенсивности лазерного возбуждения.

3. Установлена зависимость спектрально-люминесцентных характеристик и выхода флуоресценции биядерного комплекса бис-BODIPY от типа растворителя и его фазового состояния, измерены зависимости пропускания лазерного излучения от его интенсивности и эффективности флуоресценции этанольных растворов BODIPY12 от температуры в интервале 300–77К.

4. Проведена сравнительная оценка устойчивости изученных комплексов в протонодонорных средах в основном и возбужденных состояниях и влияния на нее заместителей.

5. Исследованы сенсорные возможности твердотельных сред на основе метилцеллюлозы и POSS-полимер-стирольных пленок, окрашенных галоген-BODIPY-комплексами.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы, свидетельствующие о выполнении поставленных задач:

1. Изучены спектрально-люминесцентные свойства, генерационные характеристики и фотостабильность (определены квантовые выходы и временные характеристики люминесценции, квантовые выходы и спектры поглощения триплетно-возбужденных состояний, константы тушения триплетов кислородом, квантовый выход фотопревращений и ресурс лазерных сред) для двенадцати BODIPY-комплексов в зависимости от их структуры, природы и фазового состояния растворителя, длины волны и интенсивности возбуждающего излучения. Показано, что наиболее чувствительны оптические свойства к мезо- и тетрафенил- замещению, менее – к β -алкилзамещению. Установлено, что алкил-, дибензил-, тетрафенил- и мезо-замещенные BODIPY-комплексы (пропаргиламино, фенил, кроме мезо-аза-) имеют высокие выходы флуоресценции, низкие выходы фотопревращений и пригодны для создания эффективных, фотостабильных жидких и твердотельных лазерных сред, используемых в области 470-620 нм.

2. Обнаружено многократное уменьшение эффективности флуоресценции биядерного комплекса (BODIPY12) в этанольном растворе по сравнению с раствором в циклогексане и ее увеличение до 1 при замораживании. Показано что в специфических растворителях, способных к направленным межмолекулярным взаимодействиям, усиливаются безызлучательные процессы, обусловленные подвижностью специфической сольватной оболочки при возбуждении неплоского BODIPY12 из-за изменения геометрии и распределения электронной плотности при возбуждении. Понижение температуры этанольных растворов уменьшает подвижность сольватного окружения и долю безызлучательных процессов. Установлена зависимость интенсивности флуоресценции этанольного раствора BODIPY12 от температуры, что позволяет использовать данное соединение в качестве температурного датчика в области 80-250 К.

3. Показано, что галогензамещение в лиганде уменьшает эффективность флуоресценции на порядки из-за увеличения интеркомбинационной конверсии за счет эффекта «тяжелого атома», что приводит к появлению фосфоресценции, интенсивность которой зависит от наличия кислорода в среде. Исследованы сенсорные характеристики твердотельных сред на основе метилцеллюлозы и POSS-полимер пленок, окрашенных галоген-BODIPY. Установлена линейная зависимость интенсивности люминесценции от содержания кислорода в области низких (до 1.0 %), средних (до 10 %) и высоких концентраций O_2 (до 30 %), что позволяет использовать галогенпроизводные BODIPY в качестве сенсорных сред на кислород в газовых смесях.

4. Установлена зависимость эффективности фотопроцессов мезо- и тетрафенилпроизводных BODIPY от длины волны возбуждающего излучения, что связано с включением при УФ-возбуждении дополнительных каналов интеркомбинационной S_n-T_m конверсии между высоковозбужденными состояниями разной природы и мультиплетности.

5. Проведена сравнительная оценка устойчивости изученных комплексов в протонодонорных средах в основном и возбужденных состояниях в зависимости от заместителей. Показано, что электроно-донорные β -заместители уменьшают устойчивость комплексов, а электроноакцепторные – увеличивают. При возбуждении устойчивость комплексов в таких средах увеличивается.

Список литературы

1. Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties / K. Burgess, A. Loudet // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – P. 4891-4932.
2. Perez-Ojeda M.E. Highly efficient and photostable photonic materials from diiodinated BODIPY laser dyes / M.E. Perez-Ojeda, Thivierge C., Martin V. Costela A., Burgess K., Garsia-Moreno I. // *Opt. Mater. Express.* – 2011. – V. 1. – P. 243-251.
3. Awuah S.G. Singlet oxygen generation by novel NIR BODIPY dyes / S.G. Awuah, J. Polreis, V. Biradar, Y. You // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – P. 3884-3887.
4. Kamkaew A. BODIPY dyes in photodynamic therapy / A. Kamkaew, S.H. Lim, H.B. Lee, L.V. Kiew, L.Y. Chung, K. Burgess // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 77-88.
5. Solomonov A.V. The interaction of BODIPY with bovine serum albumin and its bilirubin complex / A.V. Solomonov, E.V. Rumyantsev, B.A. Kochergin, E.V. Antina // *Biophys.* – 2014. – V. 59. – P. 35-42.
6. Benstead M. 4,4'-Difluoro-4-boro-3a,4a-diaza-s-indacenes (BODIPYs) as components of novel light active materials / M. Benstead, G.Y. Mehl, R.W. Boyle // *Tetrahedron.* – 2011. – V. 67. – P. 3573-3601.
7. Фишер Г. Химия пиррола / Г. Фишер, Г. Орт. – Л. : Онти-Химтеорет, 1937. – 494 с.
8. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс. – М. : Мир, 2004. – 728 с.
9. Лауреаты Нобелевской премии: энциклопедия / Пер. с англ. – М. : Прогресс, 1992. – 861 с.
10. Антина Е.В. Химия билирубина и его аналогов / Е.В. Антина, Е.В. Румянцев. – М. : Красанд, 2008. – 346 с.
11. Makarova S.P. Effect of structural and solvent factors on the chromophore properties and stability of chemical forms of linear tetrapyrroles / S.P. Makarova, E.V. Rumyantsev, E.V. Antina // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2008. – V. 78. – P.1770-1774.

12. Мари Р. Биохимия человека / Р. Мари, Д. Греннер, П. Мейес. – М. : Мир, 1993. – 415 с.
13. Пожарский А.Ф. Гетероциклические соединения в биологии и медицине / А.Ф. Пожарский // Соровский образовательный журнал. – 1996. – № 6. – С.25-32.
14. Нельсон Д. Основы биохимии Ленинджера / Д. Нельсон, М. Кокс. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 636 с.
15. Ziessel R. The chemistry of BODIPY: a new *El Dorado* for fluorescence tools / R. Ziessel, G. Ulrich, A. Harriman // New J. Chem. – 2007. – V. 31. – P. 496-501.
16. Shankarling G.S. Laser dyes / G.S. Shankarling, K.J. Jarag // Resonance. – 2010. – V. 15. – P. 804-818.
17. Wood T.E. Dinuclear zinc(II) double-helicates of homochirally substituted bis(dipyrromethene)s / T.E. Wood, A.C. Ross, N.D. Dalgleish, E.D. Power, A. Tompson, X. Chen, Y. Okamoto // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70. – P. 9967-9974.
18. Джоуль Дж. Основы химии гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, Г. Смит. – М. : Мир, 1975. – 398 с.
19. Rossiter J.T. Aromatic biotransformations 2: production of novel chiral fluorinated 3,5-cyclihexadiene-cis-1,2-diol-1-carboxilates / J.T. Rossiter, S.R. Williams, A.E.Cass, D.W. Robbons // Tetrahedron Lett. – 1987. – V. 28. – P. 5173-5174.
20. Мамардашвили Н.Ж. Синтез порфиринов на основе дипирролилметанов / Н.Ж. Мамардашвили, О.А. Голубчиков // Успехи химии. – 2000. – V. 69. – С. 307-323.
21. Montalban A.G. Synthesis and reactions of dipyrromethene-2,10-dicarboxylates / A.G. Montalban, A.J. Herrera, J. Johannsen, J. Beck, T. Gobet, M. Vrettou, A.J. White, D.J. Williams // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43. – P. 1751-1753.
22. Yutanova S.L. Thermal oxidative degradation of the functionally substituted 2,2'-dipyrrolylmethenes hydrobromides and difluoroborates / S.L. Yutanova, M.B. Berezin, A.S. Semeikin et al. // Rus. J. Gen. Chem. – 2013. – V. 83. – P. 545-551.
23. Treibs A. Difluorboryl-komplex von di- and tripyrrylmethenen / A. Treibs, F. H. Kreuzer // Liebigs Ann. Chem. – 1968. – V. 718. – P. 208-223.

24. Меалле-Рено Р. Синтез новых препаратов BODIPY из стерически затрудненных пирролов и изучение их фотофизического поведения в растворе, в наночастицах полистирола и в твердой фазе / Р. Меалле-Рено, Ж. Клавье, С. Дюма-Верд, С. Бадре, Е.Ю. Шмидт, А.И. Михалева, Ш. Лапран, Р. Пансю, П. Одобер, Б.А. Трофимов // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LII. – С. 91-99.

25. Burghart A. 3,5'-Diaryl-4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dyes: synthesis, spectroscopic, electrochemical, and structural properties / A. Burghart, H. Kim, M.B. Welch, L.H. Thoreson, J. Reibenspies, K. Burgess // J. Org. Chem. – 1999. – V. 64. – P. 7813-7819.

26. Meallet-Renault R. Fluorescent nanoparticles as selective Cu(II) sensors / R. Meallet-Renault, A. Herault, J.J. Vachon, R.B. Pansu, S. Amigoni-Gerbier, C. Larpent // Photochem. Photobiol. Sci. – 2006. – V. 5. – P. 300-310.

27. Okujima T. Synthesis of π -expanded BODIPYs and their fluorescent properties in the visible-near-infrared region / T. Okujima, Y. Tomimori, J. Nakamura, H. Yamada, H. Uno, N. Ono // Tetrahedron. – 2010. – V. 66. – P. 6895-6900.

28. Khan T.K. Synthesis and photophysical properties of covalently linked boron dipyrromethene dyads / T.K. Khan, M.S. Shaikh, M. Ravikanth // Dyes and Pigments. – 2012. – V. 94. – P. 66-73.

29. Антина Е.В. Синтез, устойчивость в растворах, спектральные и термические свойства бромистоводородных солей алкилзамещенных 3,3'-бис(дипирролилметенов) / Е.В. Антина, Г.Б. Гусева, Н.А. Дудина, А.И. Вьюгина // ЖНХ. – 2010. – Т. 55. – С. 1246-1252.

30. Berezin M.B. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)-(1,2,3,7,8-pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl)methane and bis(1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides / M.B. Berezin, E.V. Antina, G.B. Guseva et al. // Rus. J. Gen. Chem. – 2012. – V. 82. – P. 1287-1292.

31. Hernando B. 8-Aryl substituted boron-dipyrromethene dyes: crystal structures and computational studies / B. Herradon, A. Chana, M. Alonso, F. Amat-Guerri, M. Liras, M. A. Maestro // *J. Molec. Struct.* – 2004. – V. 697. – P. 29-40.

32. Yin Z. Syntheses structures, and properties of Ni(II) complexes with 5,5'-bis(4-halogenphenyl)diazo-dipyrromethane / Z. Yin, Y. Yan, S. Sun, W. Wang // *J. Coordinat. Chem.* – 2012. – V. 65. – P. 865-874.

33. Killoran J. Synthesis of BF₂ chelates of tetraarylazadipyrromethenes and evidence for their photodynamic therapeutic behaviour / J. Killoran, L. Allen, J.F. Gallagher, W.M. Gallagher, D.F. O'Shea // *Chem. Commun.* – 2002. – V. 38. – P. 1862-1863.

34. Maiti N. Synthesis and structures of thienyl-substituted 5-dipyrromethane isomers / N. Maiti, J. Lee, Y. Do, H.S. Shin, D.G. Churchill // *J. Chem. Crystallogr.* – 2005. – V. 35. – P. 949-955.

35. Korkin A. Theoretical ab initio and semiempirical studies of biologically important di- and oligopyrrolic compounds: pyrromethene and protonated pyrromethenes / A. Korkin, F. Mark, K. Schaffner, L. Gorb, J. Leszczynski // *J. Molec. Struct. Theochem.* – 1996. – V. 388. – P. 121-137.

36. Мохамад Мохамад А.Д. Влияние структурных факторов на кислотно-основные свойства и комплексообразование дипирролилметенов с солями d- и f-элементов в растворах : автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.Д. Мохамад Мохамад. – Иваново, 2010. – 17 с.

37. Palma A. Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tetraphenylazadipyrromethene / A. Palma, J.F. Gallagher, H. Muller-Bunz, J. Wolowska, E.J. McInnes, D. F. O'Shea // *Dalton. Trans.* – 2009. – V. 38. – P. 273-279.

38. Bessette A. Azadipyrromethene dye derivatives in coordination chemistry: the structure–property relationship in homoleptic metal(II) complexes / A. Bessette, J. G. Ferreira, M. Giguere, F. Belanger, D. Desilets, G. S. Hanan // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 12132-12141.

39. Дудина Н.А. Синтез, спектрально-люминесцентные свойства и фотоустойчивость комплексов Zn(II) с дипирринами, модифицированными по периферии и мезо-спейсеру / Н.А. Дудина, А.Ю. Никонова, Е.В. Антина, М.Б. Березин, А.И. Вьюгин // *Химия гетероциклических соединений*. – 2013. – № 12. – С. 1878-1886.

40. Qin W. Synthesis, spectroscopy, crystal structure, electrochemistry, and quantum chemical and molecular dynamics calculations of a 3-anilino difluoroboron dipyrromethene dye / W. Qin, V. Leen, T. Rohand, W. Dehaen, P. Dedecker, M. Van der Auweraer, K. Robeyns, L. Van Meervelt, D. Beljonne, B. Van Aeverbeke, J. N. Clifford, K. Driesen, K. Binnemans, N. Boens // *J. Phys. Chem. A*. – 2009. – V. 113. – P. 439-447.

41. Duan X. The synthesis of polarity-sensitive fluorescent dyes based on the BODIPY chromophore / X. Duan, P. Li, P. Li, T. Xie, F. Yu, B. Tang // *Dyes and Pigments*. – 2011. – V. 89. – P. 217-222.

42. Yamada K. Preparation of BODIPY probes for multicolor fluorescence imaging studies of membrane dynamics / K. Yamada, T. Toyota, K. Takakura, M. Ishimaru, T. Sugawara // *New J. Chem.* – 2001. – V. 25. – P. 667-669.

43. Chen J. 4,4'-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dyes modified for extended conjugation and restricted bond rotations / J. Chen, A. Burghart, A. Derecskei-Kovacs, K. Burgess // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65. – P. 2900-2906.

44. Banuelos Prieto J. Photophysical properties of a new 8-phenyl analogue of the laser dye PM567 in different solvents: internal conversion mechanisms / J. Banuelos Prieto, F. Lopez Arbeloa, V. Martinez Martinez, T. Arbeloa Lopez, F. Amat-Guerri, M. Liras, I. Lopez Arbeloa // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 385. – P. 29-35.

45. Gomez-Duran C. F. A. 8-PropargylaminoBODIPY: unprecedented blue-emitting pyrromethenes dye. Synthesis, photophysics and laser properties / C. F. A. Gomez-Duran, I. Garcia-Moreno, A. Costela, V. Martin, R. Sastre, J. Banuelos, F. Lopez Arbeloa, I. Lopez Arbeloa, E. Pena-Cabrera // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 5103-5105.

46. Rezende L.C.D. A review of the synthetic strategies for the development of BODIPY dyes for conjugation with proteins / L. C. D. de Rezende, F. da Silva Emery // *Orbital Elec. J. Chem.* – 2013. – V. 5. – P. 62-83.

47. Дудина Н.А. Влияние молекулярного строения 3,3'-бис(дипирролилметенов) на их физико-химические свойства в растворах и твердой фазе: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н.А. Дудина. – Иваново, 2011. – 17 с.

48. Рыжова Г.Л. Влияние растворителей на комплексообразование и изомерию комплексов / Г.Л. Рыжова // *Вопросы химической кинетики и реакционной способности веществ, Труды ТГУ, т.15.* – Томск. : Изд-во Том. гос. ун-та, 1962. – С. 219-223.

49. Березин Б.Д. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов / Б.Д. Березин, О.А. Голубчикова. – М. : Наука, 1992. – 236 с.

50. Antina E.V. Peculiarities of the interspecies interactions of metallocomplexes of structurally similar α,α -dipyrrolylmethene and porphyrin with organic solvents / E.V. Antina, G.B. Guseva, I.V. V'yugin // *Rus. J. Phys. Chem.* – 2006. – V. 80. – Suppl. 1. – P. S1-S6.

51. Гусева Г.Б. Физико-химические свойства алкилпроизводных линейных полипирролов, порфина, их металлокомплексов в органических растворителях и твердой фазе : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Г.Б. Гусева. – Иваново, 2002. – 17 с.

52. Гусева Г.Б. Реакционная способность α,α -дипирролилметена в реакциях с некоторыми комплексами Co(II) и Cu(II) / Г.Б. Гусева, Е.В. Антина // *Коорд. химия.* – 2006. – Т. 32. – С. 541-547.

53. Гусева Г.Б. Взаимодействия с растворителями линейных олигопиррольных соединений и металлокомплексов / Г.Б. Гусева, Е.В. Антина, М.Б. Березин, А.И. Вьюгин, Е.В. Баланцева // *ЖФХ.* – 2002. – Т. 76. – С. 1595-1599.

54. Pistner A. J. Factors controlling the spectroscopic properties and supramolecular chemistry of an electron deficient 5,5- dimethylphlorin architecture / A. J. Pistner, D. A. Lutterman, M. J. Ghidui, E. Walker, G. P. A. Yap, J. Rosenthal // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – P. 14124-14132.

55. Дудкин В.И. Квантовая электроника. Приборы и их применение / В.И. Дудкин, Л.Н. Пахомов. – М. : Техносфера, 2006. – 432 с.

56. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. – М. : Техносфера, 2007. – 368 с.

57. Звелто О. Принципы лазеров / О. Звелто. – М. : Мир, 1990. – 558 с.

58. Земский В.И. Физика и техника импульсных лазеров на красителях / В.И. Земский, Ю.Л. Колесников, И.К. Мешковский. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2005. – 176 с.

59. Кузнецова Р.Т. Особенности фотопревращений в органических соединениях при мощном лазерном возбуждении: дис. ... д-ра. физ.мат. наук / Р.Т. Кузнецова. – Томск, 2000. – 325 с.

60. Ray A.K. Comparative laser performances of pyrromethene 567 and rhodamine 6G dyes in copper vapour laser pumped dye lasers / A.K. Ray, S. Kundu, S. Sasikumar, C.S. Rao, S. Mula, S. Sinha, K. Dasgupta // *Appl. Phys. B*. – 2007. – V. 87. – P. 483-488.

61. Costela A. New analogues of the BODIPY dye PM597: photophysical and lasing properties in liquid solutions and in solid polymeric matrices / A. Costela, I. Garcia-Moreno, M. Pintado-Sierra, F. Amat-Guerri, R. Sastre, M. Liras, F. Lopez Arbeloa, J. Banuelos Prieto, I. Lopez Arbeloa // *J. Phys. Chem. A*. – 2009. – V. 113. – P. 8118-8124.

62. Perez-Ojeda M.E. Highly efficient and photostable photonic materials from diiodinated BODIPY laser dye / M. E. Perez-Ojeda, C. Thivierge, V. Martín, A. Costela, K. Burgess, I. Garcia-Moreno // *Opt. Mater. Exp.* – 2011. – V. 1. – P. 243-251.

63. Qin W. Photophysical properties of borondipyrromethene analogues in solution / W. Qin, M. Baruah, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, N. Boens // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 7371-7384.

64. Arroyo I.J. 8-Alkenylborondipyrromethene dyes. General synthesis, optical properties, and preliminary study of their reactivity / I. J. Arroyo, R. Hu, B. Z. Tang, F. I. Lopez, E. Pena-Cabrera // *Tetrahedron.* – 2011. – V. 67. – P. 7244-7250.

65. Esnal I. Blue-to-orange color-tunable laser emission from tailored borondipyrromethene dyes / I. Esnal, I. Valois-Escamilla, C. F. A. Gomez-Duran, A. Urias-Benavides, M. L. Betancourt-Mendiola, I. Lopez-Arbeloa, J. Banuelos, I. Garcia-Moreno, A. Costela, E. Pena-Cabrera // *Chem. Phys. Chem.* – 2013. – V. 14. – P. 4134-4142.

66. Costela A. Laser performance of pyrromethene 567 dye in solidmatrices of methylmethacrylate with different comonomers / A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. Barroso, R. Sastre // *Appl. Phys. B.* – 2000. – V. 70. – P. 367-373.

67. Costela A. Efficient and highly photostable solid-state dye lasers based on modified dipyrromethene.BF₂ complexes incorporated into solid matrices of poly(methyl methacrylate) / A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez, F. Amat-Guerri, M. Liras, R. Sastre // *Appl. Phys. B.* – 2003. – V. 76. – P. 365-369.

68. Alvarez M. Laser emission from mixtures of dipyrromethene dyes in liquid solution and in solid polymeric matrices / M. Alvarez, F. Amat-Guerri, A. Costela, I. Garcia-Moreno, M. Liras, R. Sastre // *Optics Commun.* – 2006. – V. 267. – P. 469-479.

69. Майер Г.В. Активные полимерные волокна с органическими красителями. Генерация и усиление когерентное излучения / Г.В. Майер, Т.Н. Копылова, В.А. Светличный, В.М. Подгаецкий, С.М. Долотов, О.В. Пономарева, А.Е. Мониц, Е.А. Мониц // *Квантовая электроника.* – 2007. – Т. 37. – С. 53-59.

70. Артюхов В.Я. Комплексный подход к разработке и созданию активных сред перестраиваемых лазеров / В.Я. Артюхов, Т.Н. Копылова, Г.В. Майер // *Оптика атм. и океана.* – 2010. – Т. 23. – С. 913-918.

71. McDonagh C. Optical chemical sensors / C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith // *Chem. Rev.* – 2008 – V. 108 – P. 400-422.
72. *Applied photochemistry* / Ed. R.C. Evans, P. Douglas, H.D. Burrows. – Springer, 2013. – 598 p.
73. Хлебунов А.А. Экспериментальный комплекс для изучения характеристик оптических сенсорных материалов / А.А. Хлебунов, Д.С. Ионов, П.В. Комаров, В.М. Аристархов, В.А. Сажников, А.Н. Петров, М.В. Алфимов // *Приборы и техника эксперимента.* – 2009 – № 1 – С. 145-150.
74. Coskun A. Bis(2-pyridyl)-substituted boratriazaindacene as an NIR-emitting chemosensor for Hg(II) / A. Coskun, M. D. Yilmaz, E. U. Akkaya // *Org. Lett.* – 2007 – V. 9 – P. 607-609.
75. Csokai V. Synthesis, optical and electroanalytical characterizations of a thiocalix[4](N-phenylazacrown-5)ether–BODIPY ionophore / V. Csokai, M. Kadar, D. L. Ha Mai, O. Varga, K. Toth, M. Kubinyi, A. Grun, I. Bitter // *Tetrahedron.* – 2008 – V. 64 – P. 1058-1063.
76. Culzoni M.J. Rhodamine and BODIPY chemodosimeters and chemosensors for the detection of Hg²⁺, based on fluorescence enhancement effects / M. J. Culzoni, A. Munoz de la Pena, A. Machuca, H. C. Goicoechea, R. Babiano // *Anal. Methods.* – 2013 – V. 5 – P. 30-49.
77. Ekmekci Z. A Monostyryl-boradiazaindacene (BODIPY) derivative as colorimetric and fluorescent probe for cyanide ions / Z. Ekmekci, M. D. Yilmaz, E. U. Akkaya // *Org. Lett.* – 2008 – V. 10 – P. 461-464.
78. Rao M.R. Boron–dipyrromethene based specific chemodosimeter for fluoride ion / M. R. Rao, S. M. Mobin, M. Ravikanth // *Tetrahedron.* – 2010 – V. 66 – P. 1728-1734.
79. Baruah M. BODIPY-based hydroxyaryl derivatives as fluorescent pH probes / M. Baruah, W. Qin, N. Basaric, W. M. De Borggraeve, N. Boens // *J. Org. Chem.* – 2005 – V. 70 – P. 4152-4157.

80. Han J. Fluorescent indicators for intracellular pH / J. Han, K. Burgess // *Chem. Rev.* – 2010 – V. 110 – P. 2709-2728.

81. Stetter J.R. New sensor arrays and sampling systems for a modular electronic nose / J.R. Stetter, S. Strathmann, C. McEntegart, M. Decastro, W.R. Penrose // *Sens. Actuat. B.* – 2000 – V. 69 – P. 410-419.

82. Park E.J. Ratiometric fiber optic sensors for the detection of inter- and intracellular dissolved oxygen / E. J. Park, K. R. Reid, W. Tang, R. T. Kennedy, R. Kopelman // *J. Mater. Chem.* – 2005 – V. 15 – P. 2913-2919.

83. Geffroy B. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies / B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat // *Polym. Int.* – 2006 – V. 55 – P. 572-582.

84. Karzazi Y. Organic light emitting diodes: devices and applications / Y. Karzazi // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2014 – V. 5 – P. 1-12.

85. Evans R.C. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes / R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom // *Coord. Chem. Rev.* – 2006 – V. 250 – P. 2093-2126.

86. Hepp A. Highly efficient energy transfer to a novel organic dye in OLED devices / A. Heppa, G. Ulrichb, R. Schmechel, H. von Seggern, R. Ziessel // *Synth. Met.* – 2004 – V. 146 – P. 11-15.

87. Nguyen Q.P.B. Synthesis and electroluminescent properties of OLED green dopants based on BODIPY derivatives / Q. P. B. Nguyen, H. M. Hwang, M.-S. Song, H. J. Song, G. H. Kim, J. H. Kwon, N. Y. Shim, K. Y. Chai // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2014 – V. 35 – P. 1247-1250.

88. Rachford A.A. Boron dipyrromethene (Bodipy) phosphorescence revealed in $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bodipy})]^+$ / A. A. Rachford, R. Ziessel, T. Bura, P. Retailleau, F. N. Castellano // *Inorg. Chem.* – 2010 – V. 49 – P. 3730-3736.

89. Wagner R.W. Boron-dipyrromethene dyes for incorporation in synthetic multi-pigment light-harvesting arrays / R.W. Wagner, J.S. Lindsey // *Pure & Appl. Chem.* – 1996 – V. 68 – P. 1373-1380.

90. Zhang X. Highly efficient energy transfer in the light harvesting system composed of three kinds of boron–dipyrromethene derivatives / X. Zhang, Y. Xiao, X. Qian // *Org. Lett.* – 2008 – V. 10 – P. 29-32.

91. Ziessel R. Artificial light-harvesting antennae: electronic energy transfer by way of molecular funnels / R. Ziessel, A. Harriman // *Chem. Commun.* – 2011 – V. 47 – P. 611-631.

92. Han J. A ratiometric pH reporter for imaging protein-dye conjugates in living cells / J. Han, A. Loudet, R. Barhoumi, R.C. Burghardt, K. Burgess // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009 – V. 131 – P. 1642-1643.

93. Wu L. Fluorescent cassettes for monitoring three-component interactions *in vitro* and in living cells / L. Wu, A. Loudet, R. Barhoumi, R. C. Burghardt, K. Burgess // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009 – V. 131 – P. 9156-9157.

94. Landrum M. BODIPY probes to study peroxisome dynamics *in vivo* / M. Landrum¹, A. Smertenko, R. Edwards, P. J. Hussey, P. G. Steel // *The Plant Journal.* – 2010 – V. 62 – P. 529-538.

95. Ackroyd R. The history of photodetection and photodynamic therapy / R. Ackroyd, C. Kelty, N. Brown, M. Reed // *Photochem. Photobiol.* – 2001 – V. 74 – P. 656-669.

96. Куценюк В.В. Фотодинамическая терапия злокачественных опухолей / В.В. Куценюк, Н.Ф. Гамалея // *Онкология.* – 2003 – Т. 5 – С. 69-72.

97. Gorman A. In vitro demonstration of the heavy-atom effect for photodynamic therapy / A. Gorman, J. Killoran, C. O'Shea, T. Kenna, W. M. Gallagher, D. F. O'Shea // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004 – V. 126 – P. 10619-10631.

98. Lim S.H. In vitro and in vivo photocytotoxicity of boron dipyrromethene derivatives for photodynamic therapy / S.H. Lim, C. Thivierge, P. Nowak-Sliwiska, J.

Han, H. van den Bergh, G. Wagnieres, K. Burgess, H. B. Lee // *J. Med. Chem.* – 2010 – V. 53 – P. 2865-2874.

99. Беличенко А.С. Медицинский полимерный лазер на красителях с высокой энергией излучения и меняющейся длиной волны / А.С. Беличенко, Г.А. Матюшин, В.С. Нечитайло, С.К. Пикарелло // *Лазерная медицина.* – 2000 – Т. 4 – P. 25-35.

100. Кузнецова Р.Т. Изучение фотопроцессов в координационных соединениях цинка(II) и бора(III) с открытоцепными олигопирролами для использования в оптических устройствах / Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, О.О. Орловская и др. // *ХВЭ.* – 2012. – Т. 46, № 6. – С. 464-475.

101. Valiev R.R. The computational and experimental investigations of photophysical and spectroscopic properties of BF₂ dipyrromethene complexes / R.R. Valiev, A.N. Sinelnikov, Y.V. Aksenova et al. // *Spectrochim. Acta A.* – 2014. – V. 117. – P. 323-329.

102. Кузнецова Р.Т. Фотоника метил- и фенилзамещенных дипирринов и аза-дипирринов цинка(II) и бора(III) / Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев и др. // *ХВЭ.* – 2015. – Т. 49, № 1. – С. 18-25.

103. Mula S. Design and development of a new pyrromethenes dye with improved photostability and lasing efficiency: theoretical rationalization of photophysical and photochemical properties / S. Mula, A. Ray, M. Banerjee et al. // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. – P. 2146-2154.

104. Ulrich G. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed / G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 1184-1201.

105. Lager E. Novel meso-polyarylamine-BODIPY hybrids: synthesis and study of their optical properties / E. Lager, J. Liu, A. Aguilar-Aguilar et al. // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – P. 2053-2058.

106. Le Guennic B. Aza-boron-dipyrromethene dyes: TD-DFT benchmarks, spectral analysis and design of original near-IR structures / B. Le Guennic, O. Maury, D. Jacquemin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 157-164.

107. Кузнецова Р.Т. Генерационные характеристики дифторборатов производных 2,2'-дипирролилметена в твердотельных матрицах / Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, Т.А. Солодова и др. // *Квантовая электроника.* – 2014. – Т. 44, № 3. – С. 206-212.

108. Спектрофлуориметр CM 2203 [Электронный ресурс] // ООО «Промэнерголаб» - Лабораторное оборудование и приборы. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <http://www.czl.ru/catalog/optical-instruments/fluorometry/spektrofluorimetr-CM-2203.html> (дата обращения 11.05.2015).

109. Спектрофлуориметр Модель CM 2203 [Электронный ресурс] // ЗАО «СОЛАР». – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <http://www.solar.by/spectrofluorimetr.html> (дата обращения 11.05.2015).

110. Cary Eclipse fluorescence spectrometer [Электронный ресурс] // Agilent Technologies. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/Molecular-Spectroscopy/Cary-Eclipse-Fluorescence-Spectrophotometer/Pages/default.aspx> (дата обращения 11.05.2015).

111. Pozdnyakov I.P. Photochemistry of Fe(III) and sulfosalicylic acid aqueous solutions / I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, D.Yu. Vorobyev, N.M. Bazhin, S. Pages, E. Vauthey // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2006. – V. 182. – P. 75-81.

112. Nd:YAG-лазер [Электронный ресурс] // Википедия: свободная энцикл. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Nd:YAG-%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%B5%D1%80> (дата обращения 11.05.2015).

113. Nd:YAG импульсные лазеры [Электронный ресурс] // Solar Laser Systems. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <http://solarlaser.com/ru/products/nd-yag-pulsed-lasers> (дата обращения 11.05.2015).

114. Ermolina E.G. Photophysics and oxygen sensing properties of tetraphenylporphyrin lanthanide complexes / E.G. Ermolina, R.T. Kuznetsova, T.A. Solodova, E.N. Telminov, T.N. Kopylova, G.V. Mayer, N.N. Semenishin, N.V. Rusakova, Yu.V. Korovin // *Dyes and Pigments*. A. – 2013. – V. 97. – P. 209-214.

115. Кузнецова Р.Т. Определение концентрации кислорода и аммиака в газовой смеси методом оптической сенсорики : [учеб. Пособие по специальности «Фотохимия»] / Р.Т. Кузнецова, Е.Г. Ермолина. – Томск. : Изд-во Том. гос. ун-та, 2014. – 30 с.

116. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей / А.Н. Теренин. – Л. : Наука, 1968. – 614 с.

117. Паркер С. Фотолюминесценция растворов / С. Паркер. – М. : Мир, 1972. – 510 с.

118. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений / Р.Н. Нурмухаметов. – М. : Химия, 1981. – 216 с.

119. Tsvirko M.P. Fast electronic relaxation in lanthanide porphyrins / M.P. Tsvirko, G.F. Stelmakh, V.E. Pyatosin, K.N. Solovyov, T.F. Kachura, A.S. Piskarskas, R.A. Gadonas // *Chem. Phys.* – 1986. – V. 106. – P. 467-476.

120. Пятосин В.Е. Излучательная и безызлучательная дезактивация нижнего триплетного состояния комплексов порфиринов с лантаноидами / В.Е. Пятосин, М.П. Цвирко // *Опт. и спектр.* – 1991. – Т. 70. – P. 379-383.

121. Левшин Л.В. Люминесценция и ее измерение / Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 279 с.

122. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / Дж. Лакович. – М. : Мир, 1986. – 496 с.

123. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М. : Высшая школа, 1989. – 463 с.

124. Эмануэль Н.М. Экспериментальные методы химической кинетики / Н.М. Эмануэль, М.Г. Кузьмин. – М. : Изд-во МГУ, 1985. – 384 с.

125. Pozdnyakov I.P. Photophysics of diiodine-substituted fluorinated boron-dipyrromethene: a time resolved study / I.P. Pozdnyakov, Yu.V. Aksenova, E.G. Ermolina, A.A. Melnikov, R.T. Kuznetsova, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, M.B. Berezin, A.S. Semeikin, S.V. Chekalin // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 585. – P. 49-52.

126. Кузнецова Р.Т. Фотопревращения органических соединений при мощном лазерном возбуждении в условиях нелинейного поглощения / Р.Т. Кузнецова, Г.В. Майер, Т.Н. Копылова, В.А. Светличный, Е.Н. Тельминов, Д.Н. Филинов // *Химия высоких энергий.* – 2002. – Т. 36. – P. 375-380.

127. Самсонова Л.Г. Фотостабильность аминокумаринов при накачке эксимерным ХеСл-лазером: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Л.Г. Самсонова. – Томск, 1995. – 130 с.

128. Antina E.V. Synthesis, stability in solutions, and spectral and thermal properties of alkyl-substituted 3,3'-bis(dipyrromethene) hydrobromides / E. V. Antina, G. B. Guseva, N. A. Dudina, and A. I. V'yugin // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2010. – V. 55. – P. 1172-1178.

129. Румянцев Е.В. Закономерности кинетической устойчивости борфторидных комплексов дипирролилметенов к действию кислот / Е.В. Румянцев, С.Н. Алешин, А. Десоки, Ю.С. Марфин, Е.В. Антина // *Журнал неорг. химии.* – 2013. – Т. 58. – С. 674-679.

130. Chaudhuri T. Photophysics properties of the 8-phenyl analogue of PM567: a theoretical rationalization / T. Chaudhuri, S. Mula, S. Chattopadhyay, M. Banerjee // *Spectrochim. Acta A.* – 2010. – V. 75. – P. 739-744.

131. Liras M. Synthesis, photophysical properties, and laser behavior of 3-amino and 3-acetamido BODIPY dyes / M. Liras, J. Banuelos Prieto, M. Pintado-Sierra, F. Lopez Arbeloa, I. Garcia-Moreno, A. Costela, L. Infantes, R. Sastre, F. Amat-Guerri // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – P. 4183-4186.

132. Yokoi H. Synthesis of diazo-bridged BODIPY dimer and tetramer by oxidative coupling of β -amino-substituted BODIPYs / H. Yokoi, S. Hiroto, H. Shinokubo // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. – P. 3004-3007.

133. Kee H.L. Structural control of the photodynamics of boron-dipyrrin complexes / H.L. Kee, C. Kirmaier, L. Yu, P. Thamyongkit, W.J. Youngblood, M.E. Calder, L.Ramos, B.C.Noll, D.F. Vocian, W.R. Scheidt, R.R. Birge, J.S. Lindsey, D. Holten // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 20433-20443.

134. Синельников А.Н. Исследование фотофизики аналогов пиррометена РМ 567 / А.Н. Синельников, В.Я. Артюхов, Ю.В. Аксенова, Р.Т. Кузнецова // *Опт. и Спектр.* – 2012. – Т. 113. – С. 325-332.

135. Кузнецова Р.Т. Спектроскопические и лазерные характеристики новых эффективных люминофоров для широкой области спектра на основе комплексов производных дипирролилметена с дифторборатом / 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. Антина, С.М. Арабей, Т.А. Павич, К.Н. Соловьев // *Опт. и Спектр.* – 2013. – Т. 115. – С. 797-806.

136. Кузнецова Р.Т. Спектрально-люминесцентные, фотохимические и лазерные свойства ряда борфторидных комплексов дипирролилметенов в растворах / Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, Е.Н. Тельминов, Л.Г. Самсонова, Г.В. Майер, Т.Н. Копылова, С.Л. Ютанова, Е.В. Антина, М.Б. Березин // *Опт. и Спектр.* – 2012. – Т. 112. – С. 811-819.

137. Антина Е.В. Влияние структурных факторов на сольватацию и координационную ненасыщенность металлокомплексов ряда структурнородственных алкилзамещенных дипирролилметенов и порфина / Е.В. Антина, Г.Б. Гусева, А.И. Вьюгина, М.Б. Березин // *ЖФХ.* – 2008. – Т. 82. – С. 827-831.

138. Batat P. BF₂-azadipyrromethenes: probing the excited-state dynamics of a NIR fluorophores and photodynamic therapy agent / P. Batat, M. Cantuel, G. Jonusauskas, L. Scarpantonio, A. Palma, D.F. O'Shea, N.D. McClenaghan // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – P. 14034-14039.

139. Yang P. Accessing the long-lived triplet excited states in BODIPY-conjugated 2-(2-Hydroxyphenyl) benzothiazole/benzoxazoles and applications as

organic triplet photosensitizers for photooxidations / P. Yang, J. Zhao, W. Wu, X. Yu, Y. Liu // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 6166-6178.

140. Ермолина Е.Г. Спектрально-кинетические характеристики лютецийсодержащих тетрапирролов / Е.Г. Ермолина, Р.Т. Кузнецова, И.П. Поздняков, В.Ф. Плюснин, С.С. Смола, Н.Н. Семенишин // *ХВЭ.* – 2014. – Т. 48. – С. 312-318.

141. Costela A. Photophysical and lasing properties of new analogs of the boron-dipyrromethene laser dye PM567 in liquid solution / A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. Lopez Arbeloa, J. Banuelos Prieto, I. Lopez Arbeloa // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – P. 7736-7742.

142. Costela A. Dye-doped POSS solution: random nanomaterials for laser emission / A. Costela, I. Garcia-Moreno, L. Cerdan, V. Martin, O. Garcia, R. Sastre // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 4163-4166.

143. Lopez Arbeloa F. Photophysical and lasing properties of pyrromethene 567 dye in liquid solution: environment effects / F. Lopez Arbeloa, T. Lopez Arbeloa, I. Lopez Arbeloa, I. Garcia-Moreno, A. Costela, R. Sastre, F. Amat-Guerri // *Chem. Phys.* – 1998. – V. 236. – P. 331-341.

144. Кузнецова Р.Т. Поляризационные характеристики вынужденного излучения органических молекул при возбуждении мощным излучением ХеСл-лазера / Р.Т. Кузнецова, А.А. Шапошников, Д.Н. Филинов, Т.Н. Копылова, Е.Н. Тельминов // *Опт. и Спектр.* – 2003. – Т. 95. – С. 480-488.

145. Costela A. Polymeric solid-state dye lasers: recent developments / A. Costela, I. Garcia-Moreno, R. Sastre // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – V. 5. – P. 4745-4763.

146. Cerdan L. Laser emission from mirrorless waveguides based on photosensitized polymer incorporating POSS / L. Cerdan, A. Costela, I. Garcia, R. Sastre // *Opt. Express.* – 2010. – V. 18. – P. 10247-10256.

147. Garcia O. New laser hybrid materials based on POSS copolymers / O. Garcia, R. Sastre, I. Garcia-Moreno, V. Martin, A. Costela // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 14710-14713.

148. Кузнецова Р.Т. Фотоника цинковых комплексов 3,3'-бис(дипирролилметенов) / Р.Т. Кузнецова, Т.Н. Копылова, Г.В. Майер, О.О. Сикорская, Е.Г. Ермолина, Г.Б. Гусева, Л.А. Антина / *Опт. и Спектр.* – 2011. – Т. 110. – С. 420-427.

149. Ermolina E.G. Novel quenchometric oxygen sensing material based on diiodine-substituted boron dipyrromethene dye / E.G. Ermolina, R.T. Kuznetsova, Yu.V. Aksenova, R.M. Gadirov, T.N. Kopylova, E.V. Antina, M.B. Berezin, A.S. Semeikin // *Sensors and Actuat. B.* – 2014. – V. 197. – P. 206-210.

150. Enko B. Singlet oxygen-induced photodegradation of the polymers and dyes in optical sensing materials and the effect of stabilizers on these processes / B. Enko, S.M. Borisov, J. Regensburder, W. Baumler, G. Gescheidt, I. Klimant // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117. – P. 8873-8882.

151. Banuelos J. Photophysical characterization of new 3-amino and 3 acetamido BODIPY dyes with solvent sensitive properties / J. Banuelos, F. Lopez Arbeloa, T. Arbeloa, S. Salleres, J.L. Vilas, F. Amat-Guerri, M. Liras, I. Lopez Arbeloa // *J. Fluoresc.* – 2008. – V. 18. – P. 899-907.

152. Zhao C. Construction of BODIPY-CTAB assemblies for ratiometric fluorescence pH measurements in complete water system / C. Zhao, X. Li, Y. Yang, J. Cao, X. Wang, Y. Zhang // *Dyes and Pigments.* – 2014. – V. 101. – P. 130-135.

153. Антина Л.А. Закономерности образования, синтез и свойства биядерных геликатов цинка (II) с алкилзамещенными 3,3'-бис(дипирролилметенами) / Л.А. Антина, Н.А. Дудина, Г.Б. Гусева, Е.В. Антина, М.Б. Березин, А.И. Вьюгин // *ЖНХ.* – 2012. – Т. 57. – С. 306-314.

154. Дудина Н.А. Новый флуоресцентный хемосенсор ионов Zn^{2+} на основе 3,3'-бис(дипирролилметена) / Н.А. Дудина, Г.Б. Гусева, А.И. Вьюгина, А.С. Семейкин // *ЖОХ.* – 2013. – Т. 49. – С. 1754-1759.

155. Соломонов А.В. Кинетика окисления билирубина и аскорбиновой кислоты в растворе / А.В. Соломонов, Е.В. Румянцев, Б.А. Кочергин, Е.В. Антина // ЖФХ. – 2012. – Т. 86. – С. 1162-1167.

156. Артюхов В.Я. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП / В.Я. Артюхов, А.И. Галеева // Изв. Вузов СССР.Физика. – 1986. – №. 11. – С. 96-100.