

УДК 535.37; 539.19

Р.Т. КУЗНЕЦОВА*, Т.Н. КОПЫЛОВА*, Г.В. МАЙЕР*, Е.Н. ТЕЛЬМИНОВ*, Ю.В. АКСЕНОВА*,
Е.В. АНТИНА**, М.Б. БЕРЕЗИН**, Г.Б. ГУСЕВА**, А.С. СЕМЕЙКИН***

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОНИКИ КОМПЛЕКСОВ ОЛИГОПИРРОЛОВ С *p*- И *d*-ЭЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ¹

Определены спектрально-люминесцентные свойства, квантовые выходы и времена жизни флуоресценции, фосфоресценции, замедленной флуоресценции, квантовые выходы фотопревращений, генерационные характеристики биядерных и мооядерных комплексов цинка и борфторида с дипирролилметенами и 3,3'-бис-дипирролилметенами в жидких и замороженных растворах полярных и неполярных растворителей и полимерных пленках. Проанализирована связь свойств со структурой комплексов, предложены конкретные соединения для использования в качестве лазерных сред, оптических сенсоров, лазерных лимитеров и т.д.

Ключевые слова: координационные комплексы, дипирролилметены, фосфоресценция, оптические сенсоры, лазерные среды.

Изучение фотоники новых органических люминофоров – координационных соединений Zn(II) и В(III) с дипирролилметенами и бис(дипирролилметенами) – в зависимости от их строения, межмолекулярных взаимодействий, температуры и т.д. с целью установления связи структуры вещества со свойствами является, с одной стороны, фундаментальной проблемой естественных наук, а с другой – позволяет синтезировать оптимальные структуры соединения под конкретную практическую задачу [1, 2].

На рис. 1 приведены структурные формулы изученных в данной работе соединений.

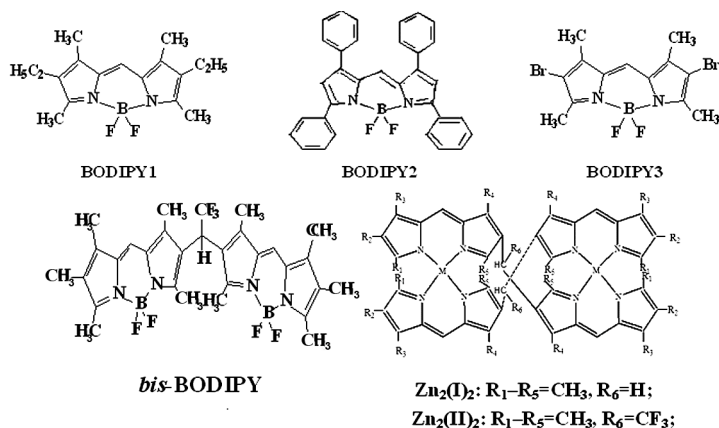


Рис 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Подтверждение структуры и чистоты соединений проводились методами ИК, ПМР, РСА, масс-спектрометрии [3]. В качестве растворителей использовались жидкие и замороженные циклогексан, этанол, а также тонкие полимерные пленки (0,4–1 мкм) на основе модифицированного полистирола, окрашенные изучаемыми соединениями. Методики измерения спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик, эффективностей фотопревращений, флуоресценции и фосфоресценции подробно описаны в [4].

В таблице приведены оптические свойства, характеризующие фотонику изученных соединений. Видно, что замещенные борфторида дипирролилметена, содержащие одну хромофорную единицу (BODIPY1 и BODIPY 2) независимо от среды, в которую они помещены, имеют выход флуоресценции, близкий к 1. Они генерируют вынужденное излучение и могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток и фотостабильных лазерно-активных сред жидкостных и твердотельных лазеров, включая тонкопленочные (< 1 мкм) устройства. Следует обратить внимание на отсутствие эффективного тушения флуоресценции BODIPY в тонких полимерных пленках, содержащих высокую концентрацию исследованных соединений (> 0,2–0,5 мМ), что позволяет получать генерацию вынужденного излучения слабопоглощающих пленок (таблица). Введение «тяжелых» атомов Br вместо алкильных заместителей (BODIPY3) приводит к уменьшению выхода флуоресценции и появлению фосфоресценции (790 нм, 3,6 мс) и замедленной флуоресценции (538 нм, 0,75 мс) в замороженных недеаэрированных растворах. Эти свойства предполагают дальнейшее изучение возможности использования галогенпроизводных BODIPY

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (ГК № 07.514.11.4057) и гранта Президента РФ, НШ-512.2012.2.

для создания оптических сенсоров на кислород и получения электрофорфоресценции в тонких слоях для создания OLEDs.

Спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики комплексов (КПД и $\lambda_{\text{ген}}$ при возбуждении 2 гармоникой Nd:YAG, *'фосфоресценция, 77 К)

Соединение, растворитель	$\lambda_{\text{погл}}^{S_0-S_1}$, нм (ϵ , $M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)	$\lambda_{\text{ген}}$, нм	КПД _{ген} , %	$\Phi_{\text{фот}} \cdot 10^{-5}$ (C , мМ)
BODIPY1, этанол	528(57400)	542	0,82(480)	560	74	7(0,5)
BODIPY1, пленка	535	544		562		
BODIPY2, ц/г	568(28500)	600	1,1(550)	601	7,6	
BODIPY2, пленка	570	605		612		
BODIPY3, этанол	528(51000)	540 *')790	0,4(470) *') 0,006(470)	Нет ген.		
BODIPY3, ц/г	538(57600)	544	0,45(470)	Нет ген.		
бис-BODIPY, этанол	537(101000)	544	0,06(480)	Нет ген.		0,035(0,1)
бис-BODIPY, ц/г	542(78500)	546	0,97(480)	565	14	0,26(0,1)
бис-BODIPY, пленка	542	548				
Zn ₂ (I) ₂ , этанол	526(277700)	542	0,004(470)	Нет ген.		
Zn ₂ (I) ₂ , ц/г	530(251800)	546	0,64(470)	561	6,9	6(0,1)
Zn ₂ (II) ₂ , этанол	519(210000)	544	0,007(470)	Нет ген.		2,9(0,05)
Zn ₂ (II) ₂ , ц/г	525(153000)	543	0,59(470)	555	0,15	1,1(0,05)

Комплексы BF₂ и Zn с бис-дипирролилметенами, имеющими неплоскую структуру и содержащими 2 либо 4 хромофорных единицы (рис. 1), хорошо флуоресцируют в неполярных средах и могут быть использованы в качестве фотостабильных лазерных сред и маркеров. В растворителях, способных к специфическим взаимодействиям (этанол), выход флуоресценции таких комплексов на порядки ниже, что обусловлено перестройкой (движением) сольватной оболочки в возбужденном состоянии, вызывающей усиление безызлучательных переходов. Замораживание этанольных растворов предотвращает изменения в сольватной оболочке, что ведет к увеличению эффективности флуоресценции в 50–200 раз. Эти свойства можно использовать при разработке криогенных оптических датчиков на температуру в области 200–80 К. Кроме того, слабоизлучающие комплексы бис-дипирролилметенов в этаноле хорошо ограничивают мощное излучение в области 355 нм за счет поглощения возбужденных молекул, что благоприятно для создания лазерных лимитеров на эту область.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuning Hong, Jacky W.Y.Lam, and Ben Zhong Tang // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – P. 5361–5388.
2. Ziessel R. and Harriman A. // Chem. Commun. – 2011. – V. 47. – P. 611–631.
3. Антина Е.В., Березин М.Б., Дудина Н.А. и др. // Журн. органич. химии. – 2010. – Т. 80. – № 6. – С. 1046.
4. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В. и др. // Опт. и спектр. – 2011. – Т. 103. – № 39. – С. 420–427.

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

Поступила в редакцию 15.06.12.

**Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия,

***Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Кузнецова Римма Тимофеевна, д.ф.-м.н., профессор;
Копылова Татьяна Николаевна д.ф.-м.н., профессор;
Майер Георгий Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, ректор;
Тельминов Евгений Николаевич, к.ф.-м.н., доцент;
Аксенова Юлия Викторовна, студентка;
Антина Елена Владимировна, д.х.н., ведущ. науч. сотр.;
Березин Михаил Борисович, д.х.н., гл. науч. сотр.;
Семейкин Александр Станиславович, д.х.н., гл. науч. сотр.;
Гусева Галина Борисовна, к.х.н., науч. сотр.