

УДК 535.37; 539.19

С.Л. ЮТАНОВА*, Р.Т. КУЗНЕЦОВА**, Ю.В. АКСЕНОВА**, Е.Н. ТЕЛЬМИНОВ**, М.Б. БЕРЕЗИН*

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ¹

Получены физико-химические (спектрально-люминесцентные, генерационные) характеристики новых синтезированных соединений (дифторборатов дипирролилметенов) в зависимости от структуры соединений, растворителей (жидких и замороженных растворов, твердотельных матриц), длины волны и интенсивности возбуждения, температуры (77–295 К) раствора. На основе анализа результатов обсуждены возможности применения новых соединений для создания различных оптических устройств.

Ключевые слова: дипирролилметены, BODIPY, координационные комплексы, фотоника лазерных красителей.

На сегодняшний день такие координационные комплексы, как BF₂-дипирролилметены (BODIPY), являются перспективными материалами для применения в различных областях химии, физики и медицины [1–3] и уже успели стать торговой маркой зарубежной компании «Molecular Probes» [4, 5].

Благодаря активной работе, за последние 10–15 лет синтезировано огромное количество различных BODIPY-красителей. Для целенаправленного синтеза конкретных молекулярных структур под определенную задачу необходимо установление основных закономерностей связи строения координационных комплексов BODIPY с их свойствами: в частности, систематическое исследование фотоники этих молекул.

Поэтому основная задача заключается в установлении закономерностей изменения оптических характеристик BODIPY в зависимости от структуры и природы заместителей, их местоположения в комплексе, растворителя и его фазового состояния. Для этого нами синтезировано 7 борфторидов дипирролилметена (BODIPY1-7) различного строения.

Структуры синтезированных соединений приведены рис. 1.

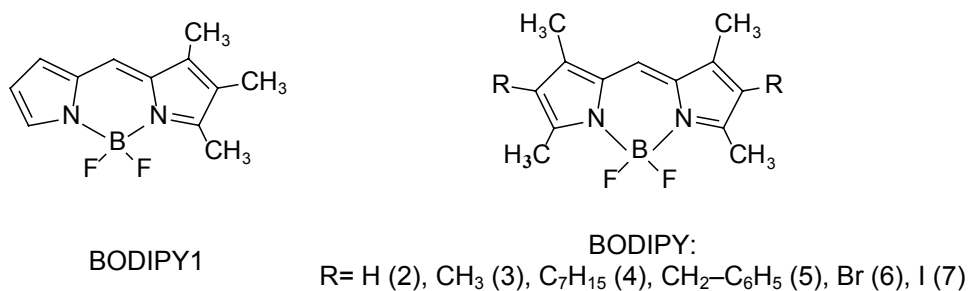


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения исследуемых соединений

Синтез указанных комплексов проведен с применением собственных методик [6, 7] и из работ [8, 9]. Состав соединений подтвержден данными элементного анализа, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии, а их однородность – тонкослойной хроматографией на силуфоле. В качестве растворителей использовались этанол и циклогексан (ХЧ). Для BODIPY5 наряду с растворами на установке SPIN-COATER KW-4A (Chemat Technology) приготовлена полимерная пленка на основе сополимера стирола с пропилмакрлатом с добавлением наноразмерного полиэдрального олигомерного силсесквиоксана (ПС+POSS) [10, 11].

Спектрально-флуоресцентные и фосфоресцентные характеристики, квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции измерялись с помощью спектрометров CM2203 (SOLAR) и Cary Eclipse (Varian) с криостатом DN (Oxford Instruments) при комнатной температуре и 77 К по стан-

¹ Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 12-03-90810-мол_рф_нр и 12-02-90008-Бел_a).

дартным методикам. Генерационные характеристики измерялись при возбуждении излучением второй гармоники ($\lambda_{ген} = 532$ нм, $\tau_{имп} = 15$ нс, $E_{имп} = 80$ мДж) Nd:YAG-лазера (SOLAR Q129) с лазерным спектрометром (SOLAR S100) и измерителями оптической энергии Gentec E DUO и OPHIR NOVA II. Использовался поперечный вариант возбуждения. Накачка фокусировалась в полосу длиной 0,9 см при возбуждении растворов в кювете длиной 1 см. Длина резонатора, образованного в этом случае глухим зеркалом и выходной гранью кюветы, составляла 3 см. При возбуждении окрашенных BODIPY5 тонких пленок резонатор отсутствовал, усиленное вынужденное однопроходное излучение (генерация) выходило в обе стороны, длина возбуждаемой полосы на пленке составляла 1,4 см. КПД в данном случае оценивался как отношение измеренной энергии генерации к поглощенной (за вычетом пролетающей) энергии накачки. Варьирование энергии накачки осуществлялось набором нейтральных светофильтров.

Результаты и их обсуждение

Синтезированные соединения не растворяются в воде, но хорошо растворимы в большинстве органических растворителей. Так в зависимости от природы растворителя, максимумы интенсивной полосы поглощения в спектрах соединений BODIPY1-7 находятся в диапазонах 503–511, 526–534 и 535–544 нм (табл. 1).

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики BODIPY1-7

(λ_{abc}^{S0-S1} , λ_{fl}^{max} и λ_{ph} – максимум длины волны поглощения, флуоресценции и фосфоресценции;

λ_{ex} – длина волны возбуждения; ϵ – молярный коэффициент экстинкции; $\Delta\nu_{ss}$ – стоков сдвиг;

γ_{fl} и γ_{ph} – квантовый выход флуоресценции и фосфоресценции; τ_{ph} – время жизни фосфоресценции;

*) – долгоживущее излучение при 77 К)

Соединение, растворитель	λ_{abs}^{S0-S1} , нм (ϵ , $M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	λ_{fl}^{max} , нм (λ_{ex} , нм)	$\Delta\nu_{ss}$, cm^{-1}	$\gamma_{fl} \pm 10\%$ (λ_{ex} , нм)	λ_{ph} , нм*)	$\gamma_{ph} \pm 10\%$ (λ_{ex} , нм*)	τ_{ph} , мс *)
BODIPY1, этанол	504(57400)	518	536	0,70(480)	-	-	-
BODIPY1, ц-гексан	512(100000)	520	300	0,80(480)	-	-	-
BODIPY2, этанол	504(84000)	514	386	0,80(440)	-	-	-
BODIPY2, ц-гексан	509(70000)	516	267	1,10(460)	-	-	-
BODIPY3, этанол	527(61710)	538	388	0,90(495)	-	-	-
BODIPY3, ц-гексан	531(56249)	539	280	0,90(500)	-	-	-
BODIPY4, этанол	529(72650)	540	385	0,90(500)	-	-	-
BODIPY4, ц-гексан	534(82300)	541	242	0,97(500)	-	-	-
BODIPY5, этанол	526(66650)	537	389	0,98(500)	-	-	-
BODIPY5, ц-гексан	531(119380)	539	280	0,98(500)	-	-	-
BODIPY6, этанол	526(31370)	545)541(470)	663	0,40 (485)	795	0,006(470)	3,7
BODIPY6, ц-гексан	538(57600)	544	476	0,50(470)	-	-	-
BODIPY7, этанол	535(40450)	551)547(520)	543	0,04(500)	792	0,6(520)	0,58
BODIPY7, ц-гексан	544(68460)	552	266	0,085(500)	-	-	-

Экспериментально показано, что для этих соединений характерен небольшой сольватохромный эффект порядка 6–9 нм в зависимости от природы растворителя и более существенный 23–25 нм в зависимости от структуры соединений. Следует отметить, что качественного отличия в спектрах поглощения BODIPY1-7 не наблюдается. Типичные спектры поглощения растворов соединений представлены на рис. 2.

Видно, что при «утяжелении» системы дипирролилметенового фрагмента атомами йода в 4,4'-положении максимум длинноволновой полосы поглощения комплекса смещается bathochromно на 9 нм в случае протонодонорного растворителя и на 6 нм в случае апротонного. При этом значения стокова сдвига ($\Delta\nu_{ss}$) увеличиваются (табл. 1).

Для всех исследуемых соединений наблюдается одинаковая закономерность «зеркальности» спектров испускания и спектров поглощения. При этом значение $\Delta\nu_{ss}$ для BODIPY1–BODIPY5 в изу-

ченных растворителях колеблется в интервале 240–540 см⁻¹, а BODIPY6–BODIPY7 – 266–663 см⁻¹. Показано, что при уменьшении полярности растворителя для всех изученных соединений просматривается одинаковая тенденция уменьшения $\Delta\nu_{ss}$, что указывает на усиление взаимодействия возбужденных молекул с полярным растворителем по сравнению с неполярным.

При увеличении концентрации растворов BODIPY от 10⁻⁶ до 10⁻⁴ М в спектрах флуоресценции наблюдается небольшой сдвиг значений длины волны максимума в длинноволновую область (примерно на 3–5 нм) во всех исследуемых растворителях. Наблюдаемое смещение λ_{fl}^{max} свидетельствует о наличии реабсорбции для данных соединений из-за малых $\Delta\nu_{ss}$.

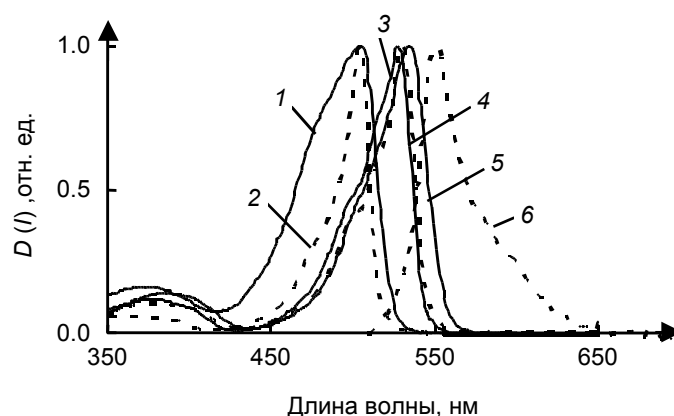


Рис. 2. Спектры поглощения (кр. 1 – BODIPY1, кр. 2 – BODIPY2, кр. 3 – BODIPY3 и BODIPY5-6, кр. 4 – BODIPY4, кр. 5 – BODIPY7) и флуоресценции (кр. 6 – BODIPY7) в этаноле, 10⁻⁵ М

Синтезированные BODIPY1–BODIPY5 характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции (0,7–1). В ряде случаев квантовый выход практически не зависит от природы растворителя. Сравнение спектров флуоресценции для BODIPY1–BODIPY5 свидетельствует о том, что повышение степени алкилирования пиррольных циклов заметно увеличивает значение квантового выхода флуоресценции BODIPY примерно на 0,3, и максимальное значение достигается для BODIPY5 (соединение, «утяжеленное» за счет фенильных колец в 4,4'-положениях) (см. рис. 1).

Для соединения BODIPY5 в ц-гексане были получены генерационные характеристики при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера (табл. 2). Показано, что при изменении плотности мощности накачки от 1 до 45 МВт/см² длина волны генерации BODIPY5 смещается батохромно на 1,5 нм и КПД_{las} увеличивается на 28 %. Причем уже при интенсивности накачки 1 МВт/см² КПД достигает 43 %.

Таблица 2

Генерационные характеристики раствора BODIPY5 и полимерной пленки на его основе при возбуждении на 532 нм

Соединение, растворитель	λ_{las} , нм	КПД _{las} , % (W, МВт/см ²)
BODIPY5, ц-гексан	556–557,5	43(1 МВт/см ²) 77(46 МВт/см ²)
BODIPY5(ПС+POSS)	569–571	17 (46 МВт/см ²)

При «внедрении» BODIPY5 в полимерный материал (ПС+POSS) и образовании пленки (толщиной несколько микрометров) положение максимумов длин волн в электронных спектрах поглощения и флуоресценции батохромно (на 3 и 4–17 нм соответственно) смещается относительно жидкого раствора красителя в ц-гексане. В таком же направлении на 15–12 нм смещается положение λ_{las} . КПД полученной полимерной пленки при 46 МВт/см² достигает 17 %, при 1 МВт/см² наблюдается порог генерации (табл. 2).

Полученные генерационные характеристики указывают на перспективность использования новых BODIPY1–BODIPY 5 в качестве лазерно-активных сред перестраиваемых лазеров, в том

числе и тонкопленочных. Необходимы дополнительные исследования характеристик фотостабильности этих образцов для успешного практического использования.

Квантовый выход флуоресценции BODIPY6 уменьшается вдвое по сравнению с алкильным замещением, а при переходе от BODIPY6 к BODIPY7 уменьшается на порядок (см. табл. 1). В связи с этим для синтезированных соединений BODIPY6-7 были получены также характеристики спектров долгоживущего излучения замороженных этанольных растворов (табл. 1, рис. 3).

Показано, что длина волны максимума флуоресценции замороженных этанольных растворов соединений несущественно смещается гипсохромно (примерно на 4 нм) относительно жидких растворов аналогичного состава. Длина волны максимума фосфоресценции (77 К) исследуемых растворов для BODIPY6-7 находится в интервале 790–795 нм. При этом квантовый выход фосфоресценции BODIPY7 в 100 раз превышает значение данной величины у BODIPY6. Совпадение спектра возбуждения фосфоресценции со спектром поглощения галоген-BODIPY (рис. 2 и 3) подтверждает принадлежность фосфоресценции к BODIPY6 и BODIPY7, а фотофизические характеристики люминесценции объясняются увеличением безызлучательных интеркомбинационных процессов в S_1 -состоянии.

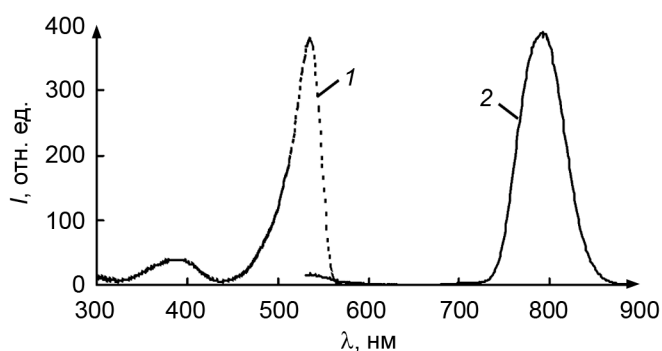


Рис. 3. Спектры: кр. 1 – возбуждения фосфоресценции ($\lambda_{\text{рег}} = 790$ нм) замороженного этанольного раствора BODIPY7 и кр. 2 – фосфоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм); $C = 10^{-6}$ М, 77 К

Полученные характеристики долгоживущего излучения BODIPY6 и BODIPY7 позволяют рекомендовать эти соединения для изучения их взаимодействия с кислородом, с целью создания сенсоров на кислород, а также возможности получения электрофосфоресценции для создания светоизлучающих устройств.

Таким образом, установлено, что увеличение степени и симметрии замещения, протяженности алкильных заместителей, а также введение фенильного заместителя в 4,4'-положение пиррольных циклов гомологов BODIPY-красителей на основе дипирролилметена-2,2' вызывает заметный рост значений $\Delta\nu_{\text{ss}}$, квантового выхода флуоресценции по сравнению с неполностью и несимметрично замещенными аналогами.

Показано, что замена алкильных заместителей на галогенные в 4,4'-положения пиррольных циклов гомологов BODIPY-красителей на основе дипирролилметена-2,2' вызывает длинноволновый сдвиг спектров и рост значений $\Delta\nu_{\text{ss}}$, что приводит к уменьшению реабсорбции. Значительное уменьшение квантового выхода флуоресценции (в 2 раза (BODIPY6) и в 20 раз (BODIPY7)) объясняется увеличением интеркомбинационной конверсии по механизму влияния «тяжелого» атома, что вызывает появление фосфоресценции, которая может быть использована для создания оптических устройств.

При создании твердотельных материалов на основе BODIPY5 (полимерная пленка на основе полистирола + POSS), излучательные характеристики комплексов BODIPY улучшаются: при небольшом длинноволновом сдвиге проявляется генерация с хорошей эффективностью, что перспективно для создания мини-лазеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W., Fan J., Gao X., et al. // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74. – P. 7675.
2. Chen X., Lenhert S., Hirtz M., et al. // Acc. Chem. Res. – 2007. – V. 40. – No. 6. – P. 393.
3. Garcia-Moreno I., Costela A., Campo L., et al. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108. – No. 16. – P. 3315.

4. Haugland R.P. Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals // 6th Edition / ed. M.T.Z. Spence. – Molecular Probes. Inc., 1996.
5. Burghart A., Kim H., Welch M.B., et al. // A. J. Org. Chem. – 1999. – V. 64. – P. 7813–7819.
6. Березин М.Б., Семейкин А.С., Антипа Е.В. и др. // ЖОХ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 12. – С. 2040.
7. Березин М.Б., Семейкин А.С., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1993. – № 3. – С. 495.
8. Teets T.S., Partyka D.V., Updegraff J.B. III, and Gray T.G. // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. – No. 7. – P. 2338.
9. Xinfu Zhang, Haibo Yu and Yi Xiao // J. Org. Chem. – 2012. – V. 77. – P. 669.
10. Costela A., Garcia-Moreno I., Cerdan L., et al. // Adv. Mater. – 2009. – V. 21 DOI:10.1002/adma200900799.
11. Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Солодова Т.А. и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 112–115.

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

Поступила в редакцию 20.11.12.

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

E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Ютанова Светлана Леонидовна, мл. науч. сотр.;
Кузнецова Римма Тимофеевна, д.ф.-м.н., профессор;
Аксенова Юлия Викторовна, аспирантка;
Тельминов Евгений Николаевич, к.ф.-м.н., доцент;
Березин Михаил Борисович, д.х.н., профессор.