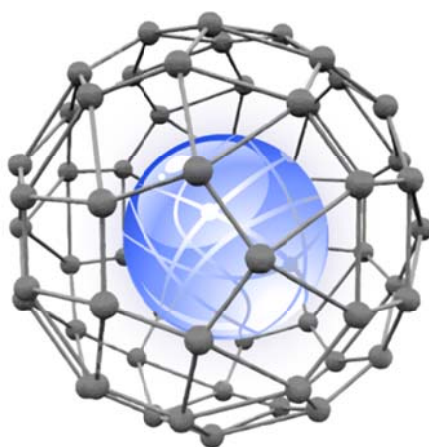


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Химический факультет

# ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции  
21–22 мая 2015 г.

Том 2



Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2015

Таким образом, построена фазовая диаграмма системы  $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ . Установлено, что система является квазибинарной. При соотношении исходных компонентов 1:1 образуется конгруэнтно плавящееся соединение  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ .

### Литература

1. Боднарь И.В., Полубок В.А., Рудь В.Ю. и др. // ФТП. 2004. Т.38, №2. С.168–171.
2. Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Боднарь И.В. и др. // ФТП. 2009. Т.43, №3. С.391–395.
3. Ohno Y., Young D.K., Beschoten B. et al. // Nature. 1999. Vol. 402. P.790.
4. Gonzales J., Alberto Torres J., Sancher Peres G. Photoconductivity spectrum of p-type  $\text{CuInS}_2$  single crystals. // Phys. status solidi. 1982. A69, №1. P.k37–k41.
5. Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Physics. 1973. Vol.59. P.5415–5420.
6. Kanomata T., Ido H., Kaniko T. // J. Phys. Soc. Japn. 1973. 34. P.554.
7. Анасов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
8. Свойства неорганических соединений. Справочник. Ефимов А.И. и др. Ленинград: Химия, 1983. 392 с.
9. Мамедов А.Н., Багиров З.Б., Гулиева С.А. Термодинамика систем немалекулярных соединений. Баку: Наука, 2006. 213 с.
10. Карапетянец М.Х., Карапетянец М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
11. Гусейнов Г.Г., Гасымов В.А., Мамедов Х.С. Кристаллохимии сложных сульфидов РЗЭ / Препринт №25 ИФАН, 1980. 18 с.

### References

1. Bodnar' I.V., Polubok V.A., Rud' V.Yu. i dr. // FTP. 2004. T.38. No2. S. 168–171.
2. Rud' V.Yu., Rud' Yu.V., Bodnar' I.V. i dr. // FTP. 2009. T.43. No3. C. 391–395.
3. Ohno Y., Young D.K., Beschoten B. et al. // Nature. 1999. Vol. 402. P. 790.
4. Gonzales.J., Alberto Torres J., Sancher Peres G. Photoconductivity spectrum of p–type  $\text{CuInS}_2$  single crystals. // Phys. status solidi. 1982. A69. No1. P. k37–k41.
5. Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Physics. 1973. Vol.59. P.5415–5420.
6. Kanomata T., Ido H., Kaniko T. // J. Phys. Soc. Japn. 1973. 34. P.554.
7. Anasov V.Ya., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya. Osnovy fiziko-himicheskogo analiza. M.: Nauka, 1976.
8. Svoystva neorganicheskikh soedinenij. Spravochnik. Efimov A.I. i dr. Leningrad: Himiya, 1983. 392 s.
9. Mamedov A.N., Bagirov Z.B., Gulieva S.A. Termodinamika sistem nemolekulyarnyh soedinenij. Baku: Nauka, 2006. 213 s.
10. Karapetyanec M.H., Karapetyanec M.L. Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv. M.: Himiya, 1968.
11. Gusejnov G.G., Gasymov V.A., Mamedov H.S. Kristallohimii slozhnyh sul'fidov RZ'E / Preprint No25 IFAN, 1980. 18 s.

УДК 535.37:539.19:541.14

## ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

**Аксенова Юлия Викторовна**, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,  
E-mail: aksenova.iuliia@gmail.com

**Кузнецова Римма Тимофеевна**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

На сегодняшний день изучение дипиррометенов различного строения является одним из успешно развивающихся направлений современной химии. Повышенный интерес к данному классу соединений связан с широким распространением дипиррометенов во многих отраслях науки, техники и медицины. Наиболее перспективными представителями данного семейства являются борфторидные комплексы дипиррометенов

(BODIPY). В зависимости от структуры лиганда и растворителя они обладают оптимальными для флуорофоров характеристиками (высокий квантовый выход флуоресценции, хорошая стабильность при облучении). Данный факт позволяет говорить о перспективном применении данных люминофоров в качестве эффективных лазерных красителей. Кроме того, на основе дипиррометенов возможно создания ограничителей лазерного излучения – лимитеров, флуоресцентных зондов, маркеров, сенсоров. Для успешного применения дипиррометеновых комплексов и создания различных оптических устройств на их основе необходимо систематическое исследование фотохимических и фотофизических свойств и установление их взаимосвязи от особенностей строения комплексов. В связи с этим цель работы заключается в изучении спектрально-люминесцентных, генерационных, сенсорных свойств борфторидных комплексов дипиррометенов, оптимальное сочетание которых и укажет направление наиболее эффективного применения данных красителей. Спектрально-люминесцентные свойства изучены методами электронной и люминесцентной спектроскопией, генерационные и фотохимические характеристики получены с использованием лазерных источников возбуждения. В результате изучения фотофизических и фотохимических свойств ряда комплексов дипиррометенов установлено, что введение различных заместителей в структуру красителя существенно влияет фотонику BODIPY. Полученные результаты генерационных и фотохимических свойств указывают на возможность получения вынужденного излучения с высоким КПД, что указывает на возможность создания активных лазерных сред на основе представленных комплексов. Изученные характеристики долгоживущего излучения галоген-замещенных BODIPY в различных условиях позволяют рекомендовать данные комплексы в качестве основы для создания сенсоров на кислород.

**Ключевые слова:** борфторидные комплексы дипиррометенов, BODIPY, фотоника, лазерные среды, сенсор на кислород.

## PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF DIPYRRROMETHENE BORON FLUORINATED COMPLEXES IN DIFFERENT MEDIUMS

**Iuliia V. Aksenova**, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: [aksenova.iuliia@gmail.com](mailto:aksenova.iuliia@gmail.com)

**Rimma T. Kuznetsova**, D.Sc., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: [kuznetrt@phys.tsu.ru](mailto:kuznetrt@phys.tsu.ru)

To date, the study of complexes of dipyrromethene with different structure is one of the most successful developing areas of modern chemistry. The increased interest to this class of compounds is associated with widespread complexes of dipyrromethene in many branches of science, technology and medicine. The most perspective members of this family are boron fluorinated complexes of dipyrromethene (BODIPY). Depending on the structure of the ligand and a solvent, they have optimal characteristics for the fluorophores (high fluorescence quantum yield, a good photostability). This fact allows speaking about promising application of these phosphors as effective laser dyes. Furthermore, dipyrromethene can be used as a base for creation of the laser radiation limiters, fluorescent probes, markers, sensors. To successfully apply dipyrromethene complexes and creation of various optical devices based on them must be systematic study of photochemical and photophysical properties and the establishment of their relationship from the structural features of the complexes. Therefore, the purpose of the work is to study the spectral-luminescent, lasing, sensory properties of boron fluorinated complexes of dipyrromethene, the optimal combination of which will indicate the direction of the most effective use of these dyes. Spectral-luminescent properties were studied by electron and fluorescent spectroscopy and photochemical characteristics of lasing obtained using laser excitation sources. In the study of photophysical and photochemical properties of a number of complexes of dipyrromethene found that the introduction of various substituents in the dye structure significantly affects on photonics of BODIPY. The results obtained lasing and photochemical properties point to the possibility of creation stimulated emission with high efficiency. This means that it is possible to create an active medium on the basis of complexes of dipyrromethene. Investigation the characteristics of long-lived radiation of halogen-substituted BODIPY in various conditions allow us to recommend these complexes as a basis to create sensors for oxygen.

**Key words:** boron dipyrromethene, BODIPY, photonics, laser medium, oxygen sensors.

Борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) являются на сегодняшний день эффективными флуорофорами. Обладая интенсивной флуоресценцией в видимой области и хорошей фотостойкостью данные люминофоры успешно зарекомендовали себя в качестве активных сред жидкостных и твердотельных перестраиваемых лазеров. Активно исследуются возможности их применение в биологических исследованиях в качестве флуоресцентных сенсоров и меток [1].

Объектами исследования в данной работе являются новые борфторидные комплексы дипиррометенов (рис. 1), синтезированные в Институте химии растворов РАН по методикам, подробно описанным в [2] с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ПМР и ИК спектроскопии. В качестве растворителей использовались этанол (96 %), циклогексан марки ХЧ. Для изучения сенсорных свойств были приготовлены твердотельные полимерные матрицы на основе метилцеллюлозы.

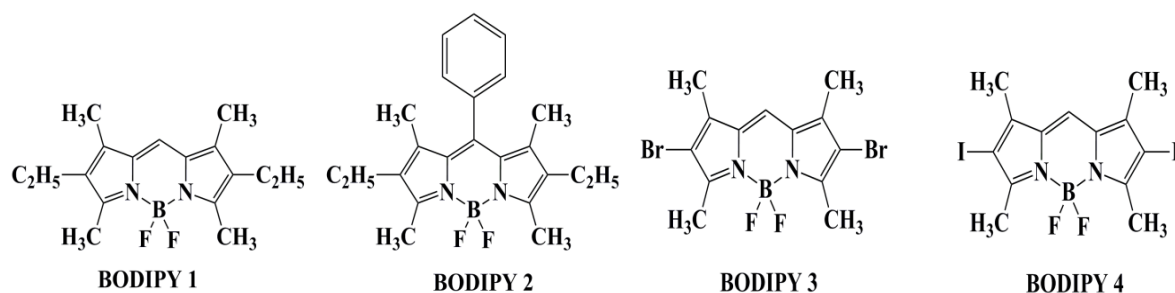


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения BODIPY

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре SM2203 (SOLAR, Беларусь). Эффективность генерации и характеристики фотостабильности изучены при возбуждении растворов красителей излучением второй гармоникой Nd:YAG-лазера ( $\lambda_{\text{ген}} = 532$  нм). Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями OPHIR NOVA II (Израиль) и GENTEC E DUO (Канада).

Согласно экспериментальным данным, алкилзамещенные борфторидные комплексы дипирролилметенов характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения в области 522–528 нм, отвечающими электронному переходу  $S_0-S_1$ , и излучения  $S_1-S_0$  в области 538–542 нм. Введение атомов галогенов в структуру комплекса приводит к незначительному батохромному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов. При возбуждении в область 470–480 нм соединения BODIPY 1 и 2 демонстрируют хорошие излучательные способности ( $\gamma_{\text{фл}} = 0,8$ ).

Для всех соединений существует область оптимальных интенсивностей возбуждения, для которых были изучены генерационные характеристики. Алкилзамещенные красители генерируют в области 550–560 нм и превосходят по эффективности коммерческие красители для этой области [3]. Так, BODIPY 1 достигает эффективности 74% при мощности накачки  $25 \text{ МВт/см}^2$ .

В качестве заместителей в структуре BODIPY 3 и 4 присутствуют «тяжелые» атомы брома и йода, что значительно снижает квантовый выход флуоресценции в результате увеличения интерконверсии и подтверждается наличием фосфоресценции в замороженных растворах ( $\lambda_{\text{фосф}} = 790-795$ ) [4]. Изучена зависимость интенсивности фосфоресценции данных комплексов BODIPY, внедренных в твердотельные матрицы на основе метилцеллюлозы, от содержания кислорода в газовой камере при 298 К. Определена чувствительность полученных материалов, определяемая как отношение интенсивности люминесценции в отсутствие аналита к интенсивности при концентрации аналита 100 %. Полученные зависимости Штерна-Фольмера линейны практически во всем диапазоне концентраций тушителя, что позволит определять концентрации кислорода вплоть до 100%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 14-03-90011\_Бел-а) и гранта Президента РФ НШ-13005.2014.2.

### Список литературы

1. Loudget A. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties / A. Loudget, K. Burgess // *Chemical Reviews*. 2007. Vol. 107. P. 4891–4932.
2. 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, A. I. Vyugin, A.S. Semeikin, S. L. Yutanova // *Russian Journal of General Chemistry*. 2012. Vol. 82. P. 1287–1292.
3. Kuznetsova R.T. Spectral, luminescent, photochemical and laser properties of a series of boron fluoride complexes of dipyrrolylmethenes in solutions / R.T. Kuznetsova, Yu.V. Aksenova, E.N. Telminov, L.G. Samsonova, G.V. Maier // *Optics and Spectroscopy*. 2012. Vol. 112. P. 746–754.
4. 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 Actuators B*. 2014. Vol. 197. P. 206–210.

УДК 639.3(571.14)

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ

**Акулова Евгения Владимировна**, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: [sunicorn@sibmail.com](mailto:sunicorn@sibmail.com)

**Мишенина Людмила Николаевна**, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: [lnm@chem.tsu.ru](mailto:lnm@chem.tsu.ru)

**Селюнина Лилия Александровна**, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: [SeluninaL@sibmail.com](mailto:SeluninaL@sibmail.com)

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска новых экономически выгодных методов получения алюмината стронция.

Цель работы: заключалась в получении алюмината стронция золь-гель методом с использованием в качестве полимеризующего агента ЭДТА, лимонной, винной и яблочной кислот, и определении наиболее оптимальных условий, позволяющих получать однофазный продукт.

Методы исследования: термический анализ (прибор для термического анализа NETZCH STA 449C); рентгенофазовый анализ (дифрактометр Rigaku MiniFlex: CuK $\alpha$ -излучение).

Результаты: исследованы процессы фазообразования при синтезе алюмината стронция, полученного по золь-гель технологии, показано, что формирование моноклинного алюмината стронция происходит при температуре выше 900 °С, через стадии образования алюминатов стронция различного состава.

**Ключевые слова:** алюминат стронция, ЭДТА, лимонная кислота, винная кислота, яблочная кислота, метод комплексонатной гомогенизации, золь-гель технология

## SOL-GEL SYNTHESIS OF STRONTIUM ALUMINATE

**Evgeniya V. Akulova**, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: [sunicorn@sibmail.com](mailto:sunicorn@sibmail.com)

**Lyudmila N. Mishenina**, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: [lnm@chem.tsu.ru](mailto:lnm@chem.tsu.ru)

**Liliya A. Selyunina**, Ph.D., Assistant of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: [SeluninaL@sibmail.com](mailto:SeluninaL@sibmail.com)