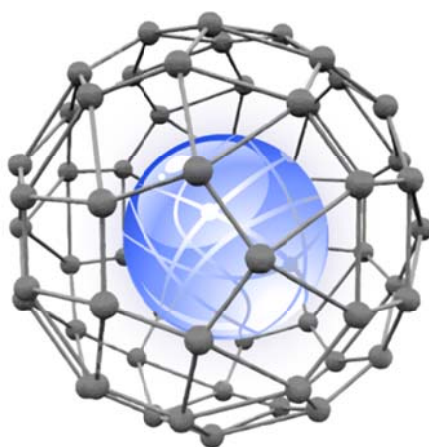


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.

Том 2



Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

использования в качестве сорбента сверхсшитого полистирола при наличии в молекулах исследуемых веществ кратных связей, вакантных орбиталей и неподделенных электронных пар в системе ярко проявляются π - π -, π - d и π - n взаимодействия [2]. Максимальным оказывается удерживание исследованных соединений на ССПС, вероятно, именно за счет проявления π -взаимодействий. Неплоское строение молекул уменьшает их удерживание на поверхности ПГУ, В целом характеристики удерживания исследованных веществ сравнительно невелики в результате преимущественного взаимодействия с компонентами подвижной фазы за счет образования водородных связей. При этом наименьшим удерживанием обладают соединения с карбоксильной, гидразидной и метокси- группами, максимальное удерживание характерно для фенилпроизводных тетрагидрохинолина.

Выводы: в ходе работы были получены характеристики удерживания впервые синтезированных производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина. Проанализировано влияние природы заместителей и их положения в молекулах сорбатов, состава элюента, а также природы неподвижной фазы на удерживание данных соединений. Установлена роль различных типов межмолекулярных взаимодействий при различных условиях хроматографирования. Полученные экспериментально характеристики удерживания сопоставлены с физико-химическими свойствами исследуемых веществ, рассчитанными квантово-химическими методами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту №3.3209.2011.

Список литературы

1. Polyakova Y.L. Retention of Some Five-Membered Heterocyclic Compounds on a Porous Graphitized Carbon, Hypercarb / Y. L. Polyakova, K. H. Row // Chromatographia. 2007. Vol. 65. P. 59–63.
2. Карцова Л.А. Использование сверхсшитого полистирола как сорбента для твердофазной экстракции при анализе лекарств в биологических объектах методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) / Л.А. Карцова, Е.А. Бессонова, Е.В. Обедкова, В.А. Даванков // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10, №1. С. 5–14.

References

1. Polyakova Y.L. Retention of Some Five-Membered Heterocyclic Compounds on a Porous Graphitized Carbon, Hypercarb / Y. L. Polyakova, K. H. Row // Chromatographia. 2007. Vol. 65. P. 59–63.
2. Kartsova L.A. Ispolzovanie sverkhshhitogo polistirola kak sorbenta dlya tverdogfaznoy ekstraktsii pri analize lekarstv v biologicheskikh obektakh metodom vysokoeffektivnoy tonkosloynoy khromatografii (VETSKh) / L.A. Kartsova, E.A. Bessonova, E.V. Obedkova, V.A. Davankov // Sorbtionnye I khromatograficheskie protsessy. 2010. T. 10, No 1. S. 5–14.

УДК 535.37:539.19

СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИПИРРИНАТОВ p- И d-ЭЛЕМЕНТОВ В ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

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

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

Майер Георгий Владимирович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры оптики и спектроскопии, физического факультета Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Антина Елена Владимировна, д-р хим. наук, вед. науч. сотр., Институт химии растворов РАН, 153000, Россия, Иваново, Академический пр. 1, E-mail: eva@isc-ras.ru

Березин Михаил Борисович, д-р хим. наук, гл. науч. сотр., Институт химии растворов РАН, 153000, Россия, Иваново, Академический пр. 1, E-mail: berezin58@rambler.ru

Павич Татьяна Александровна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт Физики им.Б.И.Степанова НАНБ, 270000, Беларусь, Минск, пр. Ф. Скарины, 72, E-mail: pavich@imaph.bas-net.by

Арабей Сергей Михайлович, д-р физ.-мат. наук, зав. кафедрой физики, Белорусский государственный аграрно-технический университет, Беларусь, Минск

Соловьев Константин Николаевич, чл.-корр. НАНБ, гл. науч. сотр., Институт Физики им.Б.И.Степанова НАНБ, 270000, Беларусь, пр. Ф. Скарины, 72, E-mail: solovyov@imaph.bas-net.by

Установление связи строения сложных молекулярных систем с их физико-химическими свойствами является одной из фундаментальных проблем современного естествознания, изучение которой необходимо для целенаправленного синтеза новых структур с заранее выбранными свойствами. Интенсивное изучение оптических характеристик координационных комплексов различных производных дипирролилметенов с бором(III) и цинком(II), наблюдаемое в современных научных публикациях, свидетельствует о высокой актуальности исследования таких соединений. Изучение взаимосвязи «структура–свойства» в зависимости от типа и фазового состояния растворителя, а также от параметров воздействующих электромагнитных полей для дальнейшего целенаправленного выбора необходимых структур и растворителей под конкретную практическую задачу является целью данной работы. Изучено 17 новых комплексов производных дипирролилметенов с бором(III) и цинком(II) спектроскопическими методами: спектры поглощения, флуоресценции, фосфоресценции, генерации эффективность и времена жизни этих процессов для жидких и замороженных растворов и твердотельных окрашенных образцов, а также фотостабильность и нелинейно-оптические свойства полученных материалов под мощным лазерным возбуждением (2^{aa} гармоника NdYAG-лазера – 532 нм, 20-9 возбуждени 0МВт/см²). Это позволило выбрать из них конкретные соединения для лазерно-активных сред перестраиваемых лазеров, нелинейно-оптических сред для ослабления мощного импульсного излучения, а также твердотельных сред для сенсорики кислорода в газовой смеси.

Ключевые слова: дипирринаты цинка и бора, фотоника, лазерные характеристики, квантовые выходы флуоресценции, фосфоресценции, фотостабильности.

THE STRUCTURE, PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES AND PROSPECTS OF DIPYRRINATES WITH p-AND d-ELEMENTS USING FOR OPTICAL DEVICES

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: kuznetr@phys.tsu.ru

Yuliya V. Aksenova, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: aksenova.iuliia@gmail.com

Georgij V. Mayer, D.Sc., Professor, National Research Tomsk State University, Optics and Spectroscopy Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia

Elena V. Antina, D.Sc., Professor of Institute Solutions Chemistry RAS, Leading Researcher, 1, Academichesky Avenue, Ivanovo, 153000, Russia, E-mail: eva@isc-ras.ru

Mihail B. Berezin, D.Sc., Professor of Institute Solutions Chemistry RAS, Head Researcher, 1, Academichesky Avenue, Ivanovo, 153000, Russia, E-mail: berezin58@rambler.ru

Tatyana A. Pavich, Ph.D., Senior Researcher, Physics Insitute of National Academia of Science of Belarussia, 72, F. Skarina Avenue, Minsk, 270000, Belarussia, E-mail: pavich@imaph.bas-net.by

Sergej M. Arabei, Professor, Head of Physics Department, Belarussian State Agriculture-Technical University.

Konstantin N. Solovyov, Academic of National Belarussian Academia of Science, Head Scientist, 72, F. Skarina Avenue, Minsk, 270000, Belarussia, E-mail: solovyov@imaph.bas-net.by

Determination of the complex molecules structures correlations with its physical-chemical properties is the basic problem of modern science. The study of this problem is necessary for purposeful synthesis of new structures with selected properties. The high relevance of Boron and Zinc dipyrinates derivatives research confirms much publications about dipyrrolimethenates in the modern literature. The purpose of these researches is the study of icorrelation dependence on tipe and phases state of solution? And perameters of excitation for selection essential structure for practical task. 17 new complexes was investigated by spectroscopic methods: absorption , fluorescence phosphorescence, lasing spectra, efficiency and life time these processes in liquid and frozen solutions and solid matrices, photostability and nonlinear-optical properties was investigated also. This approach allows select specific compounds for laser active media, nonlinear optical media for attenuation of power pulse radiation and solid media for optical sensors.

Key words: dipyrinates of Zinc and Boron photonics, lasing characteristics, quantum yields of fluorescence, phosphorescence, photostability.

На рис.1 приведены структурные формулы и обозначения ряда изученных комплексов бора с дипирринами (BODIPY)и цинка с двумя дипирринами (Zn-dpm₂).

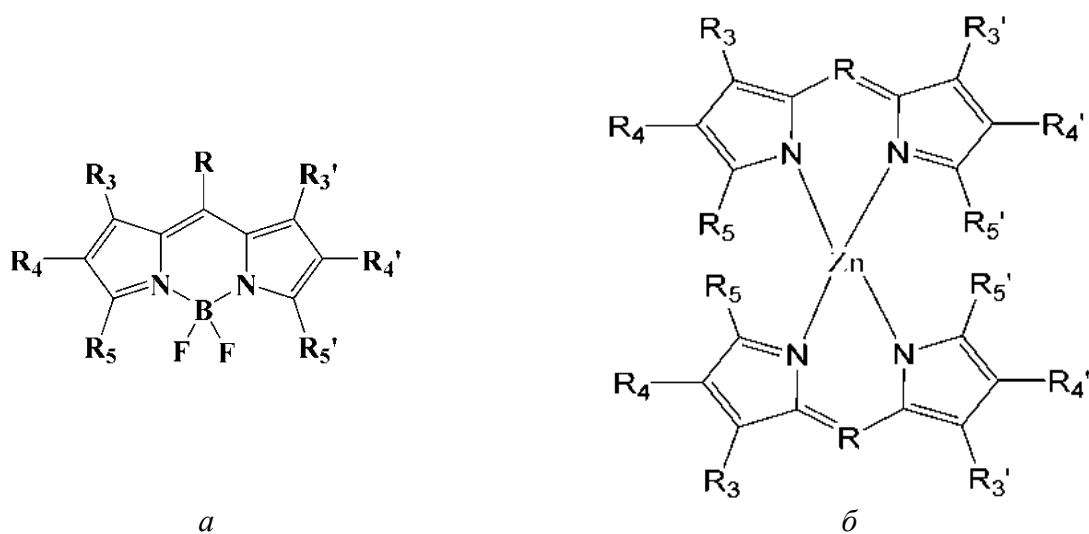


Рис.1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений:

№1 а- $R_3=R_5=R_3'=R_5'=CH_3$; $R_4=R_4'+C_2H_5$; №2^а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=CH_3$; $R_4=R_4'=C_2H_5$, $R=Ph$; №3а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=CH_3$, №4а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=CH_3$, $R_4=R_4'=CH_2-Ph$, №5а: $R_4-R_5=R_4'-R_5'=C_4H_8$. №6а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=CH_3$, $R_4=R_4'=C_7H_{15}$. №7а: $R_3=R_3'=C_5H_{11}$, $R_4=R_4'=CH_3$, $R_5=R_5'=Br$; №8а: $R_3=R_5'=CH_3$, $R_4=R_4'=CH_3$, $R_5=R_5'=Br$; №9а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=CH_3$; $R_4=C_2H_5$, $R_4'=I$, №10а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=CH_3$; $R_4=R_4'=I$. №11а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=Ph$, №12: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=Ph$, $CR=N$,
1 б: №13 б: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=CH_3$, №14 б: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=Ph$, №15 б: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=Ph$, $CR=N$, №16 б: $R_3=R_3'=C_5H_{11}$, $R_4=R_4'=CH_3$, $R_5=R_5'=Br$, №17 б: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=CH_3$, $R_4=R_4'=Br$.

Соединения синтезированы в ИГХТУ, г Иваново. Твердотельные образцы на основе силикатных ТЭОС-полимеров, модифицированных добавлением мицеллообразователя Pluronic127, окрашенные рядом изученных BODIPY-комплексов, синтезированы в Институте Физики НАНБ, Беларусь. Установлено, что алкилпроизводные дипирринов бора (III) (№1–№6) эффективно флуоресцируют в видимой и ближней ИК-области спектра (квантовые выходы флуоресценции > 06) с малым стоксовым сдвигом, и генерируют вынужденное излучение на длинноволновом краю полосы флуоресценции с высоким КПД (до 88 %), как в растворах, так и в твердотельных матрицах с достаточным ресурсом работы (до 3700 Дж/см³ при плотности мощности возбуждения 3 МВ/см²). Эти соединения рекомендуется использовать в качестве жидких и твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров для видимой области спектра.

В галогензамещенных BODIPY (№7–№10) эффективность флуоресценции уменьшается и появляется фосфоресценция из-за увеличения интеркомбинационной конверсии по механизму «тяжелого» атома.

Введение фенильных заместителей вместо метильных в дипирриновый остов (№11) смещает спектры в длинноволновую область ($\lambda_{\text{фл}}=600\text{нм}$), практически не изменяя эффективности флуоресценции при длинноволновом возбуждении, КПД генерации уменьшается до 8 % из-за роста наведенного поглощения в области флуоресценции.

Введение атома азота в мезо-положение дипирринового фрагмента BODIPY вместо метиновой $-\text{CH}=\text{N}-$ группы (№12) вызывает дополнительный длинноволновый сдвиг спектральных характеристик ($\lambda_{\text{погл}}=643\text{нм}$, $\lambda_{\text{фл}}=675\text{нм}$), уменьшение эффективности флуоресценции (квантовый выход = 0,2) и появления фосфоресценции из-за участия п-состояния в дезактивации энергии возбуждения, вызывающего рост интерконверсии.

Комплексообразование двух дипирролилметенов с цинком (№13–№17) существенно уменьшает выход флуоресценции по сравнению с BODIPY соответствующей структуры и приводит к появлению фосфоресценции.

Введение в комплексы тетрафенилдипирринов с цинком (II) тяжелых атомов Br (№16–№17) еще больше увеличивает выход интерконверсии и фосфоресценции.

Известно, что люминофоры в триплетном состоянии взаимодействуют с молекулярным кислородом, основное состояние которого – триплетное, приводя к тушению люминофора и образованию синглетного кислорода [2]. Приведенные результаты указывают на возможность получения фосфоресценции ряда галогенированных комплексов в твердотельных образцах в обескислороженных средах и ее тушение в атмосфере кислорода, что может быть использовано для сенсорики кислорода.

На рис. 2 приведены результаты, подтверждающие вывод о возможности применения галогенпроизводных комплексов в качестве сенсорных сред.

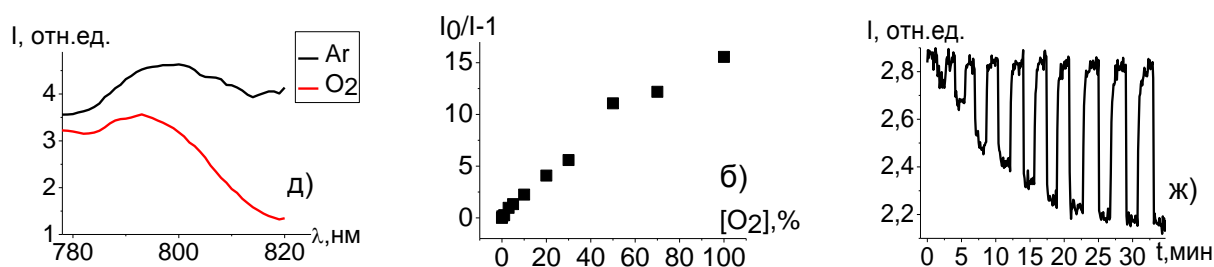


Рис.2. Спектры фосфоресценции моноидоBODIPY (№9) – а, Кривые Штерна-Фольмера (б). Отклик матрицы, окрашенной соединением №9, на содержание кислорода разной концентрации – ж).

Литература

1. Valiev R.V. The computational and experimental investigation of Photophysical and spectroscopic properties of BF₂ dipyrromethene complexes / R.V.Valiev, A.N.Sinelnikov, Yu.V.Aksenova, R.T.Kuznetsova, M/B.Berezin, A.S.Semeikin, V.N.Cherepanov. // Spectrochim.Acta A. – 2014. – Vol. 117. – P. 323–329.
2. Камчаев А. BODIPY dyes in photodynamic therapy / A.Kamchaev, S.N.Lim, N.B.Lee, L.V.Kiew, L.Y.Chang, K.Burgess. // Chem.Soc.Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 77–88.