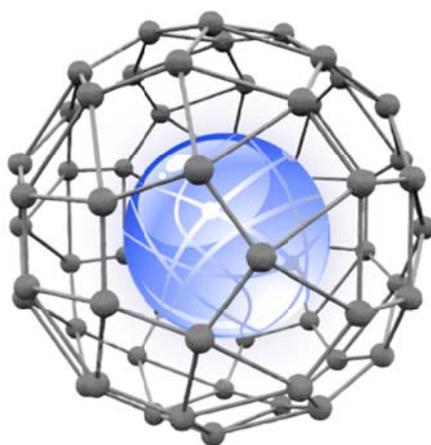


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

**Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.**

Том 2



**Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015**

УДК 535.37:539.19:541.14

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ В ЖИДКИХ И ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

Прокопенко Александр Анатольевич, студент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: alexpr898@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

Изучение фотоники новых органических люминофоров – координационных соединений Zn(II) и B(III) с дипирролилметенами в зависимости от их строения, межмолекулярных взаимодействий, температуры и т.д. является на сегодняшний день весьма актуальным в связи с возможностью использования данных соединений для создания оптических устройств различного характера, используемых в новейших технологиях, таких как лазерные среды, маркеры и зонды флуоресценции, оптические сенсоры на кислород и температуру, OLED-ы, солнечные ячейки. Для целенаправленного выбора конкретных оптических сред необходимо изучение связи структуры со свойствами.

В связи с этим перед нами была поставлена цель – изучение спектрально-люминесцентных в зависимости от фазового состояния образцов: растворов ряда комплексов дипиррометенов с цинком.

Ключевые слова: борфторидные комплексы дипиррометенов, BODIPY, цинковые комплексы дипиррометенов, фотоника, сенсоры.

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF DIPYRROMETHENE COMPLEXES WITH Zn IN LIQUID AND FROST SOLUTIONS

Alexander A. Prokopenko, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: alexpr898@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

The photonics researching of the new organic luminophores – coordination compounds Zn(II) and B(III) with dipyrromethenes, in according on their structure, intermolecular interactions, temperature etc. are the one of the most actual nowadays, in connection with the possibility of using these compounds for making new optical devices with different features, which are using into the new technologies, such as markers and fluorescence probes, optical sensors on oxygen and temperature, OLED-s, solar probes, laser media. It is necessary to research the connection of the structure with the properties, for a purposeful selection the structure for specific optical devices. We formulated the goal of this paper - researching spectral-luminescent of liquid and frost solutions complexes with Zn₂.

Key words: boron dipyrromethene, BODIPY, dipyrromethene complexes with Zn, photonics, sensors.

Дипиррометены простейшие представители хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой. Их устойчивые ковалентные комплексы с катионами p-, d-, f- элементов обладают интенсивными хромофорными свойствами в видимой области спектра. Флуоресценция дипирринатов d-металлов зачастую сопоставима с таковой для бор(3)дипирринатов (BODIPY) – наиболее перспективного семейства родственных по природе лиганда люминофоров. В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов d-металлов с пирринами является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей, как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к природе растворителя, что обуславливает возможность практического их применения. Объектами исследования в данной работе являются комплексы цинка с дипирринами (рис. 1), синтезированные в

Институте химии растворов РАН по методикам, подробно описанным в [1], синтез соответствующих BODIPY приведен в [2].

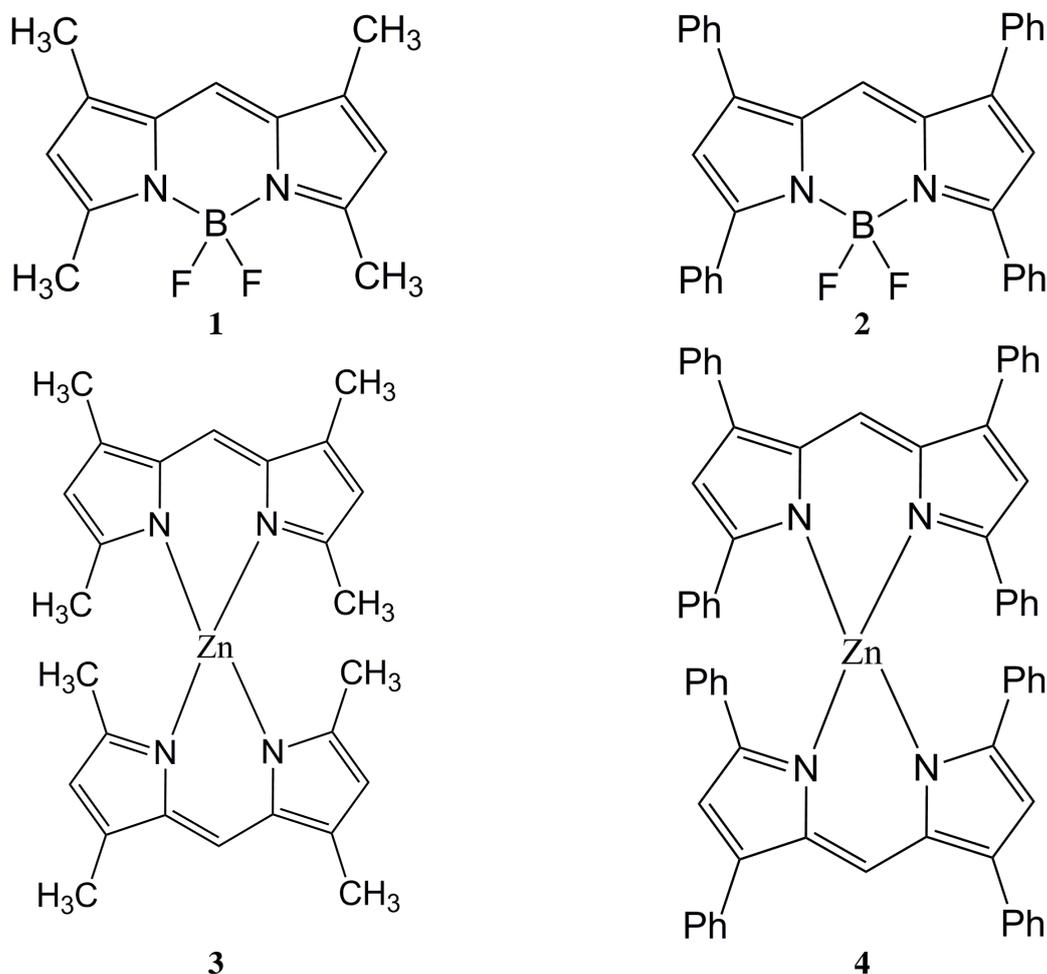


Рис.1. Структурные формулы соединений (1 – (CH₃)₄-BODIPY, 2 – (Ph)₄-BODIPY, 3 – Zn[(CH₃)₄dpm]₂, 4 – Zn[(Ph)₄dpm]₂)

Спектрально-люминесцентные характеристики растворов в этаноле и циклогексане (марки ХЧ) измерены при комнатной температуре с помощью спектрометра CM 2203 (SOLAR, Беларусь). Спектры флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции и времена жизни долгоживущего излучения с погрешностью 10 % в замороженном (77 К) недегазированном этаноле измерены на спектрометре CARY ECLIPSE (Varian) с криостатом Optistat-DN-100 (Oxford Instruments).

Спектрально-люминесцентные свойства цинковых комплексов дипиррометенов в сравнении с соответствующими BODIPY

Соединение, Растворитель, Температура	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$, нм, (ϵ , М ⁻¹ , см ⁻¹)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм	$\Gamma_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{фосф}}^{\text{max}}$, нм	$\tau_{\text{фосф}}$
(CH ₃) ₄ -BODIPY, ц/г, 295 К	350(5600) 509(70000)	516(460)	1(460)		
(CH ₃) ₄ -BODIPY, этанол, 295 К	350(4200) 504(84000)	514(440)	0,8(440)		
Zn[(CH ₃) ₄ dpm] ₂ , ц/г, 295 К	354(12000) 488(235000)	500 (350,470)	0,045(470) 0,026(360)		
Zn[(CH ₃) ₄ dpm] ₂ , этанол, 295 К	346(9750) 485(146200)	491 (360, 460)	0,008(460) 0,004(360)		

Zn[(CH ₃) ₄ dpm] ₂ , этанол, 77 К	Сп. возб. фл. 350+485 (λ _{пер} =500)	495 (360,460)		495+740+820 (360,460), 445(360)	τ ₇₄₀ ³⁶⁰ =1,2 τ ₇₄₀ ⁴⁶⁰ =11 τ ₈₂₀ ³⁶⁰ =2,1 τ ₈₂₀ ³⁶⁰ =4,2 τ ₄₅₀ ³⁶⁰ =5,6
(Ph) ₄ -BODIPY, ц/г, 295 К	346(5000) 380(4400) 568(29000)	600(555)	1(555)		
(Ph) ₄ -BODIPY, этанол, 295 К	302(37000) 350(2400) 403(2200) 566(78200)	597(520)	0,9(520) 0,3(310)		
Zn[(Ph) ₄ dpm] ₂ , ц/г, 295 К	290(120000) 400(18000) 527(197000) 572(112000)	605(290) 603 (520, 580)	0,32(290) 0,41(570)		
Zn[(Ph) ₄ dpm] ₂ , этанол, 295 К	290(162000) 400(12300) 525(297000) 570(116000)	602 (510,570)	0,0094 (310) 0,01(510) 0,05(570)		
Zn[(Ph) ₄ dpm] ₂ , этанол, 77 К	Сп. возб. фл. 303+403+525 +570 (λ _{пер} = 640)	595(290), 602 (510,570)		600+830 (290, 510,560) 465(290)	T ₆₀₀ ^{510,560} = 0,68 T ₈₃₀ ^{510,560} = 17,7

Анализ результатов показывает, что спектральные характеристики поглощения и излучения координационных соединений дипирринов определяются структурой лигандов. Их количество влияет на интенсивность поглощения. Замена комплексообразователя бора на цинк, влечет за собой повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению флуоресценции. Особенностью комплексов цинка является наличие долгоживущего излучения в виде фосфоресценции и замедленной флуоресценции, что может быть использовано в создании сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 14-03-90011_Бел-а).

Список литературы

1. Дудина Н.А., Никонова А.Ю., Антина Е.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. 2013. № 12. С. 1878–1886.
2. Yutanova S.L., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V. M.B. Berezin, E.N. Telminov // Rus.Phys. J. 2013. Vol.56, №3. P. 264.

References

1. Dudina N.A., Nikonova A.Yu., Antina E.V. i dr. // Himiya geterociklicheskih soedinenii. 2013. No 12. S. 1878–1886
2. Yutanova S.L., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V. M.B. Berezin, E.N. Telminov // Rus.Phys. J. 2013. Vol.56. №3.P. 264.