

УДК 535.37:539.19:541.14

ФОТОНИКА МЕТИЛ- И ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРИНАТОВ И АЗА-ДИПИРРИНАТОВ ЦИНКА(II) И БОРА(III)

© 2015 г. Р. Т. Кузнецова*, Ю. В. Аксенова*, Д. Е. Башкирцев*, А. А. Прокопенко*, Е. Н. Тельминов*, Г. В. Майер*, Н. А. Дудина**, Е. В. Антипа**, А. Ю. Никонова**, М. Б. Березин**, А. С. Семейкин***

*Томский государственный университет
634050, Томск, просп. Ленина, 36
E-mail: kuznetri@phys.tsu.ru

**Институт химии растворов РАН
153045, Иваново, ул. Академическая, 1

***Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Иваново, просп. Ф. Энгельса, 7

Поступила в редакцию 06.06.2014 г.
В окончательном виде 30.06.2014 г.

Проведено сравнительное изучение спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик серии координационных соединений цинка(II) и бора(III) с дипирриновыми лигандами одинакового строения: тетраметил- и тетрафенилзамещенными по пиррольным ядрам дипирринами и аза-дипиррином. Эффективность люминесценции комплексов в ряде случаев зависит от длины волны возбуждения. Замена комплексообразователя – бора(III) на цинк(II) – влечет за собой не только двухкратное увеличение числа координируемых хромофорных лигандов и экстинкции, но и повышение доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению флуоресценции. Эффективность интеркомбинационной конверсии в дипирринах цинка(II) по сравнению с соответствующими BODIPY увеличивается, в результате чего в замороженных растворах появляется фосфоресценция. Установлено, что замещение в лиганде дипиррина метиленового *мезо*-спейсера на атом азота не только смещает максимумы полос поглощения и флуоресценции в длинноволновую область, но и уменьшает эффективность флуоресценции и приводит к появлению долгоживущего излучения даже в аза-BODIPY. Анализ результатов показал, что эти особенности могут быть связаны с участием в дезактивации энергии возбуждения состояний nl^* ($\pi\sigma^*$, $\sigma\pi^*$)-типа, локализованных на *мезо*-азоте.

DOI: 10.7868/S002311971501007X

Изучению фотоники BF_2 -комплексов дипирринов (BODIPY) для их последующего использования как в качестве активных сред перестраиваемых лазеров на область 470–610 нм, так и в качестве оптических сенсоров для определения кислорода в газовой смеси [1–4], уделяется большое внимание. Дипиррины образуют устойчивые комплексы не только с бором(III), но и с ионами ряда d-элементов: Zn(II), Co(II), Cu(II) и т.д. [5, 6] с проявлением интенсивного поглощения в видимой и ближней УФ-области. Известны работы, в которых начато изучение спектрально-люминесцентных свойств дипирринов цинка(II) и других металлов [5]. В сравнении с BODIPY-производными преимуществом дипирринов d-металлов является более легкая “самосборка” в “мягких” условиях и высокая чувствительность спектроскопии комплексов к природе растворителя [5], что обуславливает возможность их практического применения. Поэтому актуальность исследования

фотоники таких соединений высока. Цель данной работы – изучение спектрально-люминесцентных и временных характеристик излучения координационных соединений Zn(II) с дипирринами в сравнении с аналогичными по строению лиганда BF_2 -комплексами дипирринов в зависимости от параметров возбуждения, природы и фазового состояния растворителя.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 приведены структурные формулы и обозначения изученных соединений. Синтез комплексов цинка с дипирринами (Hdpm) проведен в ИХР РАН по методикам [5]. Синтез соответствующих BODIPY приведен в [7–9], синтез (Ph)₄-аза-BODIPY описан ниже.

3,3',5,5'-Тетрафенил-*ms*-аза-2,2'-дипирролилметен получали согласно [10]. В круглодонную 200 мл колбу помешали 3.1 г (0.012 моль) 1-нитро-

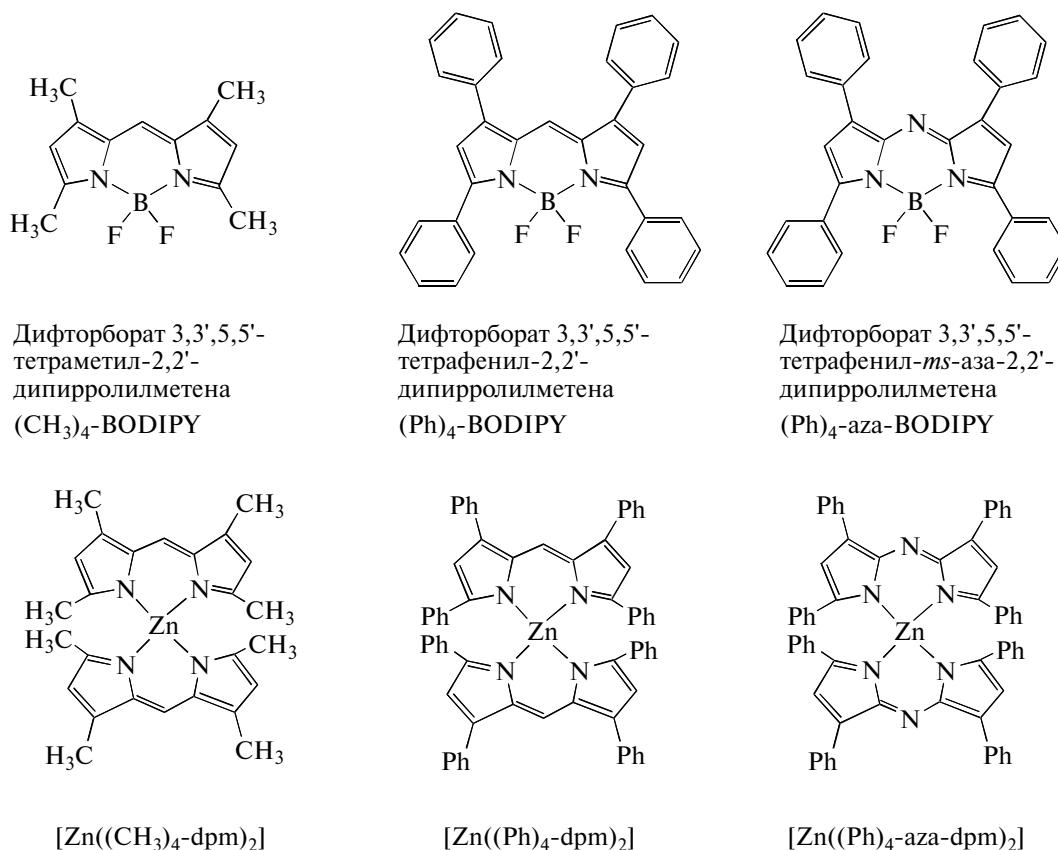


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений.

2,4-дифенилбутанона-4, 25 г ацетата аммония (0.324 моль) и нагревали на масляной бане 30 мин при 180°C. Затем температуру повышали до 190°C и нагревали еще 1 ч. Смесь охлаждали до 70°C и разбавляли 100 мл метанола, осадок отфильтровывали, многократно промывали водой, метанолом и высушивали на воздухе. Выход 1.06 г (2.35 ммоль, 19%). Спектр ¹H-ЯМР, δ (м.д.): 14.43bs (1H, NH); 7.94–8.17m (8H, *o*-H-Ph); 7.35–7.69m (12H, *m,p*-H-Ph); 7.24s (2H, 4,4'-H) (CDCl₃, вн. ст. ТМС). Дифторборат 3,3',5,5'-тетрафенил-*ms*-аза-2,2'-дипирролилметена получали по методике, аналогичной [9]. Выход 88%. Спектр ¹H-ЯМР, δ (м.д.): 8.04–8.15m (8H, *o*-H-Ph); 7.44–7.58m (12H, *m,p*-H-Ph); 7.07s (2H, 4,4'-H) (CDCl₃, вн. ст. ТМС).

Спектрально-флуоресцентные характеристики растворов в этаноле и циклогексане (марки “х.ч.”) измерены при комнатной температуре с помощью спектрометра CM2203 (SOLAR, Беларусь). Спектры флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции и времена жизни долгоживущего излучения с погрешностью 10% в замороженном (77 К) недегазированном этаноле из-

мерены на спектрометре CARY ECLIPSE (Varian) с криостатом Optistat-DN-100 (Oxford Instruments).

Квантовые выходы флуоресценции жидких растворов соединений измерены относительным методом с погрешностью 10%. В качестве стандарта использованы: тетраметил-BODIPY ((CH₃)₄-BODIPY, λ_{макс}^{фл} = 514 нм) — для тетраметилзамещенного дипиррина Zn(II) ([Zn((CH₃)₄-dpm)₂]; тетрафенил-BODIPY ((Ph)₄-BODIPY, λ_{макс}^{фл} = 600 нм) для тетрафенилзамещенного дипиррина Zn(II) ([Zn((Ph)₄-dpm)₂]; нильский синий (НС, λ_{макс}^{фл} = 680 нм) для тетрафенил-аза-BODIPY ((Ph)₄-aza-BODIPY).

Генерационные и фотохимические характеристики BODIPY-комплексов изучены при возбуждении 2-й и 3-й гармониками Nd:YAG-лазера (SOLAR, Беларусь), для измерения энергии генерации и накачки использовались измерители OPHIR-NOVA (Израиль) и GentecE-100 (Канада) с погрешностью 3%. Спектры генерации измерены лазерным спектрометром AVANTES (Нидерланды) с погрешностью 0.5 нм.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные и кинетические характеристики комплексов $(\text{CH}_3)_4\text{BODIPY}$ и $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в жидких и замороженных растворах

Соединение, растворитель, температура	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, нм, (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$ (λ_{ex}), нм	γ_{fl} (λ_{ex})	$\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}}$ (λ_{ex}), нм	τ_{ph} ($\lambda_{\text{obs}}^{\lambda_{\text{ex}}}$), мс	λ_{las} (λ_{ex}), нм	КПД, % (λ_{ex})
$(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$, ц/г, 295 К	350 (5600) + 509 (70000)	516 (460)	1 (460)			544 (355)	15 (355)
$(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$, этанол, 295 К	350 (4200) + 504 (84000)	514 (440)	0.8 (440)			537 (355)	20 (355)
$[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, ц/г, 295 К	354 (12000) + 488 (235000)	500 (350, 470)	0.045 (470) 0.026 (360)				
$[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, этанол, 295 К	346 (9750) + 485 (146200)	491 (360, 460)	0.008 (460) 0.004 (360)				
$[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, этанол, 77 К	Сп. возб. фл.: 350 + 485 ($\lambda_{\text{рег}} = 500$)	495 (360, 460)		495 + 740 + 820 (360, 460), 445 (360)	$\tau_{740}^{360} = 1.2$; $\tau_{740}^{460} = 11$ $\tau_{820}^{360} = 2.1$; $\tau_{820}^{460} = 4.2$ $\tau_{450}^{360} = 5.6$		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

$(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$ и $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$. Результаты, приведенные в табл. 1 и на рис. 2, показывают, что спектрально-люминесцентные характери-

сти ($\lambda_{\text{полл}}^{\text{полл}}$ и $\lambda_{\text{полл}}^{\text{фл}}$) BF_2 - и Zn -комплексов близки, поскольку определяются, в основном, одинаковыми по строению лигандами (рис. 1). Поскольку квантовый выход флуоресценции $(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$ в растворах близок к 1, то при накачке 3-й гармоникой Nd:YAG -лазера (355 нм) получена генерация вынужденного излучения как в циклогексане, так и в этаноле (табл. 1) с достаточно низким выходом фотопревращений при УФ-возбуждении: $\Phi_{\text{фот}} = 4.4 \times 10^{-4}$, что позволяет рекомендовать эти комплексы в качестве лазерно-активных сред на область 535–545 нм с УФ-накачкой.

Двухкратное увеличение числа хромофорных лигандов в гомолептическом дипирринате $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ приводит к увеличению коэффициентов экстинкции по сравнению с гетеролептическим $(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$, содержащим один dpm -лиганд (табл. 1). Оценка радиационной константы по характеристикам поглощения [11] для комплекса цинка(II) дает константу в 3.5 раза выше, чем для BODIPY (8×10^7 и $2.7 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ соответственно), а измерение выхода флуоресценции для дипиррината цинка показывает меньшее значение по сравнению с соответствующим BODIPY как в этаноле, так и в циклогексане (табл. 1). Несмотря на близость максимумов поглощения и флуоресценции (табл. 1), ее выходы в зависимости от структуры комплекса различаются на порядки: 1 и 0.8 для BODIPY и 0.045 и 0.008 для

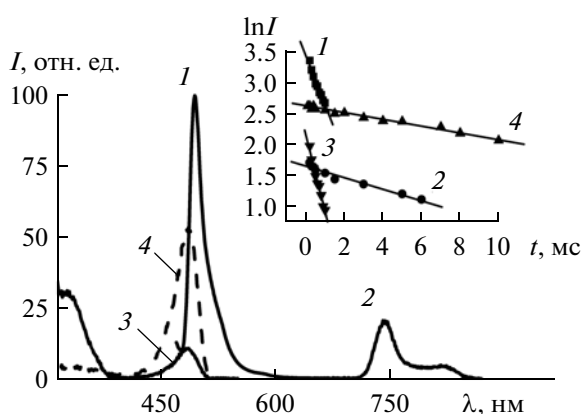


Рис. 2. Спектры $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$: флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) (в замороженном этаноле, $T = 77 \text{ K}$, $\lambda_{\text{возб}} = 460 \text{ нм}$); возбуждения фосфоресценции при регистрации на 745 (3) и 820 нм (4). На вставке: затухание долгоживущего излучения (77 К): $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, $\lambda_{\text{рег}} = 740 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 360 \text{ нм}$ (1); $\lambda_{\text{рег}} = 740 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 460 \text{ нм}$ (2). Затухание долгоживущего излучения $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$: $\lambda_{\text{рег}} = 600 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 560 \text{ нм}$ (3); $\lambda_{\text{рег}} = 830 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 560 \text{ нм}$ (4).

$[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в циклогексане и этаноле соответственно при возбуждении в длинноволновой полосе. Некоторые количественные расхождения данных результатов с приведенными в [5] могут быть связаны с использованием разных стандартов: в [5] в качестве стандарта выбран Р6Ж, спектры флуоресценции которого существенно смещены относительно дипирринов. Из табл. 1 видно, что эффективность флуоресценции комплекса цинка в циклогексане и этаноле различается более чем в 5 раз. Аналогичное уменьшение выхода флуоресценции в полярном этаноле по сравнению с раствором в циклогексане наблюдалось для биядерных гомолептических двухспиральных геликатов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ и биядерного гетеролептического моноспирального геликата $[(\text{BF}_2)_2\text{L}]$ с 3,3'-*бис*(дипирринами) (H_2L) [12, 13]. Из табл. 1 следует, что наблюдается зависимость выходов флуоресценции от длины волны возбуждения. Это означает, что причины таких особенностей являются не только внутримолекулярными, но и межмолекулярные взаимодействия существенно влияют на фотонику координационных соединений дипирринов.

Для комплекса цинка(II) выход флуоресценции низок, он не генерирует вынужденное излучение, поэтому были изучены возможные пути дезактивации энергии возбуждения в этом комплексе, в том числе фосфоресцентный.

В замороженных этанольных растворах интенсивность в максимуме флуоресценции комплекса $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ увеличивается в 3–10 раз по сравнению с возбуждением тех же растворов при комнатной температуре, что объясняется уменьшением безызлучательных процессов в замороженных растворах. Это связано с уменьшением вероятности перестройки в сольватной оболочке возбужденных молекул, что характерно для биядерных геликатов цинка(II) $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ и бора(III) $[(\text{BF}_2)_2\text{L}]$ с 3,3'-*бис*(дипирринами) [12].

Измерение характеристик долгоживущего излучения $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ (табл. 1, рис. 2) показало, что оно сложное: при возбуждении в области S_0 - S_1 -перехода (460 нм) и S_0 - S_2 (360 нм) возникает излучение с максимумами на 740 и 820 нм (рис. 2). Кроме этого, существует долгоживущее излучение в области полосы флуоресценции (495–500 нм), которое мы отнесли к замедленной флуоресценции (ЗФ). При возбуждении на 350–360 нм регистрируется еще и коротковолновое долгоживущее излучение с максимумом на 445 нм и временем моноэкспоненциального затухания, равным 5.4 мс. Соотношение интенсивности и времена жизни излучения на 740 и 820 нм различаются в зависимости от длины волны возбуждения: $\tau_{740}^{360} = 1.2$ мс, $\tau_{820}^{360} = 2.1$ мс при УФ-возбужде-

нии; $\tau_{740}^{460} = 11$ и $\tau_{820}^{460} = 4.2$ мс при возбуждении в области 460 нм (S_0 - S_1 -переход). Это согласуется с эффективностью излучения в этих полосах: при возбуждении на 360 нм фосфоресценция на 740 и 820 нм более интенсивна по сравнению с этими полосами, возбуждаемыми на 460 нм, при этом меняется соотношение интенсивностей (поглощение на 460 нм не ниже, чем на 360 нм, но в обоих случаях $K(\lambda_{\text{возб}}) < 0.1$ см).

Подобная сложность фотофизических свойств и малый выход флуоресценции могут быть обусловлены существованием различных структурных конформаций комплекса $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ при возбуждении: например, более и менее “плоской” с разными диэдральными углами между плоскостями лигандов. При УФ-возбуждении одна из конформаций преимущественно возбуждается и дезактивируется, возможно, через T_n состояние (445 нм), с частичным достижением своего T_1 -состояния (740 нм) и частичным возвратом в S_1 -состояние с образованием ЗФ. При возбуждении в S_0 - S_1 -переход заселяется преимущественно другая конформация ($T_1 = 820$ нм), хотя в соответствии с вероятностными константами проявляются обе. У этих конформаций разные энергии T_1 -состояния и эффективность фосфоресценции, что согласуется с разными временами затухания излучения: более длительная фосфоресценция (11 и 4.2 мс) существует при S_0 - S_1 -возбуждении; при S_0 - S_2 -возбуждении обе конформации рассеяются быстрее: 1.2 и 2.1 мс для $T_1 = 740$ и $T_1 = 820$ нм соответственно (табл. 1). Для проверки этих предположений необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования, которые выйдут за рамки данной статьи.

(Ph)₄-BODIPY и $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$. Замена в дипирриновом лиганде метильных групп на фенильные смещает спектрально-люминесцентные характеристики в длинноволновую область, при этом спектры поглощения дипиррина цинка(II) качественно отличаются от аналогичного по лиганду BODIPY. Длинноволновый S_0 - S_1 -переход по положению практически совпадает с S_0 - S_1 -переходом (Ph)₄-BODIPY (568–570 нм), однако интенсивность этого перехода ниже, чем интенсивность соседнего S_0 - S_2 -перехода (525–527 нм). Такие особенности могут быть обусловлены существованием 2-х π-систем в комплексах с цинком: одна соответствует практически плоским дипирриновым ядрам лиганда, другая локализована на незначительно выходящих из плоскости (на 3.6 Å [6]) фенильных заместителях. С другой стороны, в комплексе (Ph)₄-BODIPY – обычное для красителей видимой и ближней ИК-области изменение интенсивностей в таких переходах (табл. 2, рис. 3): наиболее интенсивным является S_0 - S_1 -переход

Таблица 2. Спектрально-люминесцентные, генерационные и кинетические характеристики комплексов $(\text{Ph})_4\text{-BODIPY}$ и $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ в жидких и замороженных растворах

Соединение, растворитель, температура	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, нм, (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$ (λ_{ex}), нм	γ_{fl} (λ_{ex})	$\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}}$ (λ_{ex}), нм	τ_{ph} ($\lambda_{\text{obs}}^{\lambda_{\text{ex}}}$), мс	λ_{las} (λ_{ex}), нм	КПД, % (λ_{ex})
$(\text{Ph})_4\text{-BODIPY}$, ц/г, 295 К	346 (5000) + + 380 (4400) + + 568 (29000)	600 (555)	1 (555)			604 (532)	7.8 (532)
$(\text{Ph})_4\text{-BODIPY}$, этанол, 295 К	302 (37000) + + 350 (2400) + + 403 (2200) + + 566 (78200)	597 (520)	0.9 (520) 0.3 (310)			601 (532)	8.5 (532)
$[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$, ц/г, 295 К	290 (120000) + + 400 (18000) + + 527 (197000) + + 572 (112000)	605 (290) 603 (520), 580)	0.32 (290), 0.41 (570)				
$[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$, этанол, 295 К	290 (162000) + + 400 (12300) + + 525 (297000) + + 570 (116000)	602 (510, 570)	0.0094 (310) 0.01 (510) 0.05 (570)				
$[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$, этанол, 77 К	Сп. возб. фл.: 303 + 403 + 525 + + 570 ($\lambda_{\text{рег}} = 640$)	595 (290), 602 (510, 570)		600 + 830 (290, 510, 560), 465 (290)	$\tau_{600}^{510, 560} = 0.68$ $\tau_{830}^{510, 560} = 17.7$		

(566–568 нм). Тем не менее, коэффициент экстинкции $S_0\text{-}S_1$ -перехода комплекса $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$, содержащего 2 хромофора, выше, чем в комплексе $(\text{Ph})_4\text{-BODIPY}$. Это указывает на большее значение радиационной константы для комплекса цинка(II), однако именно BODIPY -комплекс флуоресцирует на 600 нм с квантовым выходом 0.9 в этаноле и 1 в циклогексане при длинноволновом возбуждении (выход уменьшается в 3 раза при возбуждении в УФ-полосе, табл. 2). Более того, $(\text{Ph})_4\text{-BODIPY}$ генерирует вынужден-

ное излучение в обоих растворителях при накачке 2-й гармоникой Nd:YAG-лазера на длинноволновом крыле полосы флуоресценции с невысоким КПД, что объясняется $T\text{-}T$ -поглощением [8] в области генерации за счет ступенчатого заселения триплетов при лазерном возбуждении.

Комплекс $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ имеет большую радиационную константу, но меньший по сравнению с $(\text{Ph})_4\text{-BODIPY}$ выход излучения в циклогексане и этаноле (табл. 2). При этом выход флуоресценции фенилзамещенного комплекса выше, чем для $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, что связано, по-видимому, с $\pi\text{-}\pi$ -взаимодействием ароматических систем ближайших фенильных циклов одного лиганда с пиррольными циклами другого, тормозящим их свободное вращение, которое стимулирует безызлучательные процессы в $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$. Переход от жидких к замороженным этанольным растворам увеличивает интенсивность флуоресценции $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$. Из табл. 2 видно, что выход флуоресценции как $(\text{Ph})_4\text{-BODIPY}$, так и комплекса цинка $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ также зависит от $\lambda_{\text{возб}}$: при возбуждении в УФ-полосе эффективность флуоресценции комплексов уменьшается из-за включения каналов интеркомбинационной конверсии в высоковозбужденных состояниях, как показано в [15] для других BODIPY -производных. Это подтверждается спектрами возбуждения, максимумы которых совпадают с максимумами поглощения при другом соотношении интенсивностей (рис. 3).

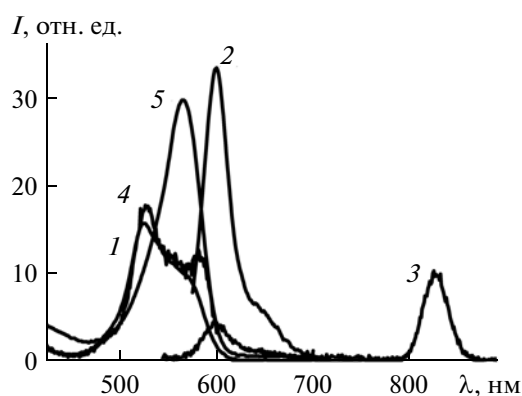


Рис. 3. Спектры $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ поглощения (1), флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 510$ нм) (2) и фосфоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 510$ нм) (3); спектр возбуждения фосфоресценции ($\lambda_{\text{рег}} = 820$ нм) (4). Спектр поглощения $(\text{Ph})_4\text{-BODIPY}$ (5).

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные и кинетические характеристики комплексов (Ph)₄-aza-BODIPY и [Zn(Ph₄-aza-dpm)₂] в жидких и замороженных растворах

Соединение, растворитель, температура	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, нм, (ε, М ⁻¹ см ⁻¹)	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$ (λ _{ex}), нм	γ _{fl} (λ _{ex})	$\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}}$ (λ _{ex}), нм	τ _{ph} (λ _{obs} ^{λ_{ex}}), мс
(Ph) ₄ -aza-BODIPY ц/г, 295 К	310 (28000) + + 480 (7200) + + 645 (82000)	671 (555, 600)			
(Ph) ₄ -aza-BODIPY, этанол, 295 К	308 (27200) + + 476 (9000) + + 646 (78500)	675 (600)	0.2 (600), 0.05 (400)		
(Ph) ₄ -aza-BODIPY, этанол, 77 К	Сп. возб. фл.: 315 + 475 + 655 (λ _{per} = 690)	675 + 710 + 740 (310, 470, 590)		675 + 740 (310, 470, 590, 640) 505 (310)	τ ₆₈₀ ^{590, 640} = 0.6–0.7, τ ₇₄₀ ⁶⁴⁰ = 0.65, τ ₆₈₀ ³¹⁰ = 1.2 τ ₅₀₅ ³¹⁰ = 1.25
[Zn((Ph) ₄ -aza-dpm) ₂], ц/г, 295 К	303 (487000) + + 460 (42000) + + 587 (638000) + + 645 (368000)	355 (290)			
[Zn((Ph) ₄ -aza-dpm) ₂], этанол, 295 К	302 (354000) + + 380 (55000) + + 470 (60000) + + 588 (431000) + + 650 (260000)	350 (290)			
[Zn((Ph) ₄ -aza-dpm) ₂], этанол, 77 К		353 + 767 (310) 767 (460, 590, 650)		720 + 765 + 810 слаб. (310, 590, 650) 450 сильн. (290, 310)	τ ₇₆₀ ^{590, 650} = 0.2 τ _{760, 810} ³¹⁰ = 2.2 τ ₄₅₀ ³¹⁰ = 3.7

Для слабо флуоресцирующих комплексов [Zn((Ph)₄-dpm)₂] изучены характеристики долгоживущего излучения в замороженном этаноле (табл. 2, рис. 3). Видно, что при возбуждении в УФ (310 нм) и длинноволновых полосах (510 и 570 нм) такое излучение наблюдается в области 830 нм (τ = 17.7 мс, моноэкспоненциальное затухание: вставка на рис. 2) и в области обычной флуоресценции 600 нм, что позволяет отнести последнее к ЗФ (τ = 0.7 мс).

В отличие от комплексов [Zn((CH₃)₄-dpm)₂], в данном случае присутствует одна фосфоресцирующая конформация (830 нм), что также объясняется стабилизирующим действием фенильных заместителей дипиририновых лигандов.

Отметим, что для комплекса [Zn((Ph)₄-dpm)₂] обнаружена интенсивная коротковолновая фосфоресценция при УФ-возбуждении (300 нм, λ_{макс} = 465 нм), что еще раз подтверждает существование высоковозбужденных состояний S_n и T_m с высокими k_{st} между ними.

(Ph)₄-aza-BODIPY и [Zn((Ph)₄-aza-dpm)₂].

Изучение фотоники третьей группы красителей – аза-дипириринов – показало, что их спектры поглощения более смещены в длинноволновую область по сравнению с комплексами дипириринов с метиленовым мезо-спейсером (табл. 3, рис. 4). Форма длинноволновой полосы (Ph)₄-aza-BODIPY с максимумом на 646 нм соответствует форме полосы (Ph)₄-BODIPY с максимумом на 566 нм, т.е. самыми интенсивными в обоих соединениях являются S₀-S₁-переходы.

Формы полос поглощения в спектрах дипиририрата и аза-дипиририрата цинка(II) также совпадают. Наиболее интенсивным для [Zn((Ph)₄-aza-dpm)₂] является S₀-S₂-переход (588 нм), на длинноволновом крыле которого наблюдается перегиб на 650 нм, соответствующий менее интенсивному S₀-S₁-переходу, как и для фенилзамещенного аналога с метиленовым мезо-спейсером (табл. 3, рис. 3, 4).

В этой паре комплексов (Ph)₄-aza-BODIPY флуоресцирует слабо с максимумом на 675 нм в отличие от двух предыдущих пар соединений

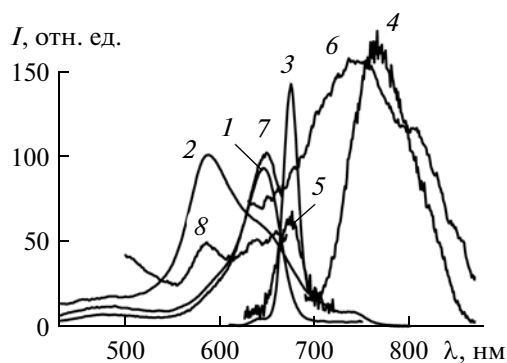


Рис. 4. Спектры поглощения $(\text{Ph})_4\text{-aza-BODIPY}$ (1) и $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-aza-dpm})_2]$ (2) в этаноле (295 К). Спектры флуоресценции $(\text{Ph})_4\text{-aza-BODIPY}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 470$ нм) (3) и $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-aza-dpm})_2]$ (в замороженном этаноле, $\lambda_{\text{возб}} = 650$ нм) (4). Спектры долгоживущего излучения $(\text{Ph})_4\text{-aza-BODIPY}$ (77 К, $\lambda_{\text{возб}} = 590$ нм) (5) и $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-aza-dpm})_2]$ (77 К, $\lambda_{\text{возб}} = 510$ нм) (6). Спектры возбуждения долгоживущего излучения $(\text{Ph})_4\text{-aza-BODIPY}$ ($\lambda_{\text{рег}} = 680$ нм) (7) и $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-aza-dpm})_2]$ ($\lambda_{\text{рег}} = 750$ нм) (8).

(табл. 1–3), где BODIPY-комплексы флуоресцировали с квантовым выходом, близким к 1, и генерировали вынужденное излучение. Это означает, что дезактивация энергии возбуждения в мезо-аза-замещенных комплексах осуществляется с участием локализованных на мезо-азоте $n\pi^*$ ($\sigma\pi^*$, $\pi\sigma^*$)-состояний, наличие которых увеличивает скорость интеркомбинационной конверсии [14].

$(\text{Ph})_4\text{-aza-BODIPY}$ флуоресцирует в жидком этаноле с выходом 0.2. При замораживании полоса флуоресценции сужается, растет по интенсивности, при этом кроме максимума на 675 нм проявляются колебательные максимумы на 640, 710 и 740 нм (рис. 4). Долгоживущее излучение проявляется для BODIPY-комплекса только в виде ЗФ с максимумом на 675 нм. При этом из колебательных максимумов в ЗФ проявляются только максимальный (675 нм) и самый длинноволновый (740 нм, рис. 4). Это подтверждается совпадением в пределах погрешности времен жизни: (0.6–0.7 мс при регистрации на 675 нм, и 0.65 мс при регистрации на 740 нм), а также соответствием максимумов полос в спектрах поглощения и возбуждения (рис. 4). При возбуждении в УФ-полосе (310 нм) время затухания ЗФ на 675 нм увеличивается в 2 раза и в пределах погрешности совпадает со временем затухания коротковолновой флуоресценции ($\lambda_{\text{макс}} = 505$ нм), характерной для такого возбуждения (1.2 мс, табл. 3).

Комплекс $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-aza-dpm})_2]$ в жидких растворах ($T = 295$ К) не флуоресцирует из S_1 -состояния, при этом регистрируется слабое излучение с максимумом на 353–355 нм только при возбуждении в УФ-полосе (290–310 нм). Такая флуоресценция может быть обусловлена излучением из

высоковозбужденного S_4 -состояния вследствие широкой энергетической щели S_4-S_3 (≈ 5000 cm^{-1}), уменьшающей внутреннюю конверсию (по типу азулена и ZnTPP [16]). Дезактивация S_3-S_1 -состояний $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-aza-dpm})_2]$ -комплекса при комнатной температуре происходит безызлучательным путем, включая заселение за счет эффективной интеркомбинационной конверсии триплетных состояний, с их последующим безызлучательным рассеянием при комнатной температуре и слабой фосфоресценцией в замороженных растворах (табл. 3, рис. 4).

В замороженном этаноле для $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-aza-dpm})_2]$ -комплекса возникает излучение, зарегистрированное в режиме измерения флуоресценции (длительность излучения < 0.1 мс), не только при коротковолновом, но и при длинноволновом возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 460, 590, 650$ нм) с максимумом на 767 нм, отсутствующее при комнатной температуре. Спектры возбуждения флуоресценции замороженных растворов при регистрации в этой полосе содержат все максимумы, проявляющиеся в спектре поглощения, но при другом соотношении интенсивности (рис. 4, кривая 8), что подтверждает отнесение этого излучения к $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-aza-dpm})_2]$. Изменение соотношения интенсивности в максимумах спектра возбуждения по сравнению с поглощением свидетельствует о наличии высоковозбужденных состояний в этом комплексе, влияющих на формирование фотофизики и фотохимии комплексов.

Долгоживущее излучение, как и в соответствующем $(\text{Ph})_4\text{-aza-BODIPY}$, наблюдается только в виде очень слабой ЗФ (750–770 нм, рис. 4) и только при возбуждении более коротковолновым, чем 510 нм.

Из этого следует, что в комплексах аза-дипиринов фосфоресценция тушится в процессе $T-T$ -аннигиляции, сильной k_{TS} конверсии, либо при взаимодействии с кислородом. Это подтверждается в [17], где похожего типа соединения рекомендуются в качестве эффективных сенсбилизаторов синглетного кислорода для фототерапии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики серии координационных соединений цинка(II) и бора(III) с тетраметил- и тетрафенилзамещенными по пиррольным ядрам дипиринами и аза-дипирином. Эффективность фосфоресценции комплексов в ряде случаев увеличивается, а флуоресценции уменьшается при УФ-возбуждении. Степень изменения фотофизических характеристик согласуется с литературными результатами по изменению эффективности фотопревращений при УФ-возбуждении, осуществляющихся с участием T -состояний: наиболее фотоста-

бильным и более эффективным флуорофором является фенилзамещенный дипиррилат $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$, самая высокая эффективность фотопревращений обнаружена для практически не люминесцирующего аза-аналога $[Zn((Ph)_4-aza-dpm)_2]$ [5].

Анализ результатов показывает, что спектральные характеристики поглощения и излучения координационных соединений дипирринов и азадипирринов определяются структурой лигандов. Их количество в комплексе влияет на интенсивность (экстинкцию) поглощения. Замена комплексообразователя – бора(III) на цинк(II) – влечет за собой не только 2-кратное увеличение числа координируемых хромофорных лигандов, но и повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению флуоресценции. Эффективность интеркомбинационной конверсии и увеличение заселенности триплетов в дипиррилатах цинка(II) по сравнению с BODIPY может увеличиться как по механизму “тяжелого атома”, так и, возможно, за счет увеличения доли неспаренных “промотированных” электронов в неплоских комплексах на основе ионов переходных металлов. Такое увеличение приводит к появлению долгоживущего излучения комплексов цинка в виде фосфоресценции и замедленной флуоресценции, образованной по механизму $T-T$ -аннигиляции.

Замещение в лиганде дипиррина метиленового мезо-спейсера на атом азота не только смещает максимумы полос поглощения и флуоресценции в длинноволновую область, но и уменьшает эффективность флуоресценции и приводит к появлению фосфоресценции даже в аза-BODIPY. Этот эффект связан с ростом интеркомбинационной конверсии в результате появления в энергетическом интервале аза-дипиррилатов, соответствующем ближней УФ и видимой области, энергетических состояний $\pi\pi^*$ ($\pi\sigma^*$, $\sigma\pi^*$)-типа разной мультиплетности, сформированных с участием орбиталей, в которых участвует мезо-азот.

Замена растворителя мало влияет на спектроскопические, но существенно изменяет фотофизические характеристики соединений: переход от неполярного циклогексана к полярному этанолу, способному к дополнительным специфическим взаимодействиям, в первую очередь, с комплексообразователем, а также с гетероатомами лиганда, увеличивает долю безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения за счет “перестроек” внутри ближней сольватной сферы молекулы красителя, которые тормозятся при замораживании растворов, увеличивая интенсивность флуоресценции.

Приведенные результаты являются основой для дальнейшего изучения фосфоресцентных ха-

рактеристик рассмотренных комплексов с целью поиска соединений с большим выходом фосфоресценции и их взаимодействия с молекулярным кислородом для создания оптических устройств.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-90011 Бел_а и 14-33-50148-мол_нр) и гранта Президента РФ № НШ-1305.2014.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Costela A., Garcia-Morena I., Cerdan L., Martin V., Garcia O., Sastre R. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 4065.
2. Kuznetsova R., Aksenova Yu., Solodova T., Bashkirtsev D., Kopylova T., Telminov E., Mayer G., Berezin M., Semeikin A., Yutanova S., Antina E., Arabei S., Pavich T., Solovyov K. // Opt. Spectrosc. 2013. V. 115. № 5. P. 708.
3. Kuznetsova R., Aksenova Yu., Solodova T., Kopylova T., Telminov E., Mayer G., Berezin M., Antina E., Semeikin A., Burkova S. // Quantum Electronics. 2014. V. 44. № 3. P. 206.
4. Ermolina E.G., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Gadirov R.M., Kopylova T.N., Antina E.V., Berezin M.B., Semeikin A.S. // Sens. Actuators, B. 2014. V. 197. P. 206.
5. Дудина Н.А., Никонова А.Ю., Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И. // Химия гетероцикл. соединений. 2013. № 12. С. 1878.
6. Teets T.S., Partyka D.V., Undegraff Y.B., III, Gray T.G. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 7. P. 2338.
7. Yutanova S.L., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Telminov E.N., Berezin M.B. // Rus. Phys. J. 2013. V. 56. № 3. P. 264.
8. Valiev R.R., Sinelnikov A.N., Aksenova Yu.V., Kuznetsova R.T., Berezin M.B., Semeikin A.S., Cherepanov V.N. // Spectrochim. Acta. Part A. 2014. V. 117. P. 323.
9. Ютанова С.Л., Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 3. С. 492.
10. Maurice A., Thorold R. // J. Chem. Soc. 1943. P. 590. doi: 10.1039/JR9430000590
11. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1968.
12. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Орловская О.О., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Антина Е.В., Ютанова С.Л., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Антина Л.А., Семейкин А.С. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 6. С. 464.
13. Kuznetsova R.T., Kopylova T.N., Mayer G.V., Sikorskaya O.O., Ermolina E.G., Guseva G.B., Antina L.A. // Opt. Spectrosc. 2011. V. 110. № 3. P. 385.
14. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
15. Sinelnikov A.N., Artyukhov V.Ya., Aksenova Yu.V., Kuznetsova R.T. // Opt. Spectrosc. 2012. V. 113. № 3. P. 291.
16. Стельмах Г.Ф., Цвирко М.П. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. № 1. С. 185.
17. Batat P., Cantuel M., Jonuaskas G., Scarpantonio L., Palma A., O'Shea D.F., McClenaghan N.D. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 14034.