

СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37:539.19:541.14

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, ФОТОХИМИЧЕСКИЕ
И ЛАЗЕРНЫЕ СВОЙСТВА РЯДА БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ В РАСТВОРАХ

© 2012 г. Р. Т. Кузнецова*, Ю. В. Аксенова*, Е. Н. Тельминов*, Л. Г. Самсонова*, Г. В. Майер*,
Т. Н. Копылова*, С. Л. Ютанова**, Е. В. Ангина**, М. Б. Березин**, Г. Б. Гусева**

*Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

**Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, 153045, Иваново, Россия

Поступила в редакцию 05.05.2011 г.

Исследованы спектроскопические и генерационные характеристики активных сред на основе двух синтезированных борфторидных комплексов алкилзамещенных дипирролилметенов и их фотостабильность в сравнении с ранее изученным в литературе комплексом подобного типа в идентичных условиях возбуждения. Найдены и проанализированы условия, при которых новые соединения имеют преимущества либо недостатки по сравнению с известным красителем как по эффективности генерации, так и по ресурсным характеристикам.

ВВЕДЕНИЕ

Производные борфторидных комплексов дипирролилметенов (BODIPY) сразу после их появления использовались как эффективные активные среды перестраиваемых лазеров на зелено-оранжевую область [1] и проявили себя в качестве более фотостабильных по сравнению родаминовыми красителями, занимавшими эту нишу раньше. Проблемы миниатюризации лазерных элементов, возникшие при создании современных технологий, решаются при введении лазерных красителей в полимерные матрицы и композиты, для чего необходимо фундаментальное изучение фотоники красителей в различных средах для целенаправленного создания лазерных сред с оптимальными характеристиками [2, 3]. В обзоре [4] приведены некоторые свойства и возможные применения соединений из класса BODIPY, например, в качестве лазерных сред и флуоресцентных меток, причем большинство из предлагаемых для этих целей структур BODIPY еще не исследовались. В данной работе изучаются синтезированные нами BODIPY1 и BODIPY2 в качестве активных сред перестраиваемых лазеров в сравнении с изученным в литературе [2, 3, 5] производным BODIPY, обозначенным как PM567.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Структурные формулы соединений приведены на рис. 1. PM567 – коммерческий краситель (торговая марка ALDRICH). Соединения BODIPY1 и BODIPY2 синтезированы по методике, подробно описанной в [6], с соблюдением всех методов контроля чистоты соединений. В последние годы в литературе широко обсуждаются производные

BODIPY именно с фенильным заместителем в мезо-положении (C_8) как в качестве возможных компонентов в устройствах с переносом энергии, так и в качестве лазерно-активных сред [7], что повышает актуальность данных исследований, особенно по фотостабильности. PM567 подробно изучен в литературе [2, 3, 5, 8], однако условия возбуждения в разных работах отличаются, что может привести к изменениям характеристик. Кроме того, ресурсные характеристики в этих работах характеризуются числом импульсов генерации, что также не позволяет сравнивать эти характеристики при других схемах возбуждения. В данной работе все спектральные и генерационные характеристики для трех соединений получены в идентичных условиях возбуждения по одним и тем же методикам. В качестве растворителей использованы неосушенный этанол, толуол, бензол, ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО) – все марки ХЧ – и гидроксиэтилметакрилат (HEMA) марки ALDRICH. Выбор растворителей должен подчеркнуть их влияние с точки зрения полярности, специфичности, вязкости на генерационные и фотохимические характеристики BODIPY для последующего практического применения.

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Квантовый выход флуоресценции $\gamma_{\text{фл}}$ измерялся при концентрациях 10^{-2} – 10^{-3} мМ (поглощение на длине волны возбуждения $<0.1 \text{ см}^{-1}$) методом стандарта относительно родамина 6Ж с погрешностью 10%. Долгоживущее излучение (миллисекунды) в замороженных растворах (77 К) исследовано с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse с криостатом Optistat DN (Ох-

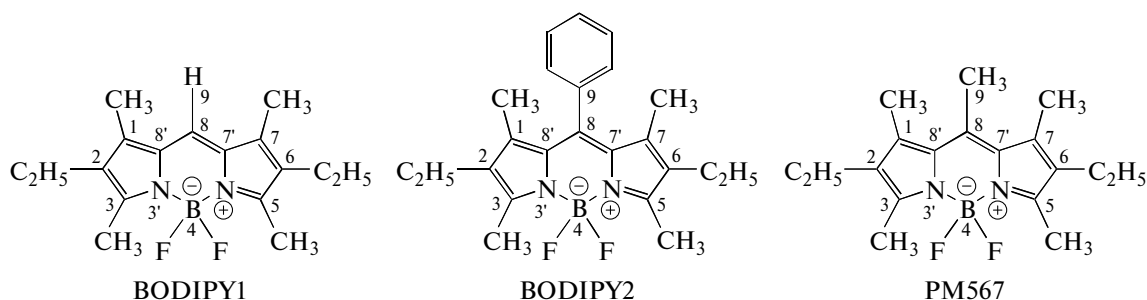


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений.

ford Instruments). Эффективность генерации и характеристики фотостабильности – ресурс и квантовый выход фотопревращений – изучены при возбуждении растворов красителей второй гармоникой YAG:Nd-лазера (LQ129, SOLAR, Беларусь, $\lambda_{\text{ген}} = 532$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 15$ нс, $E_{\text{имп}} = 100$ мДж с вертикальным направлением колебаний электрического вектора в излучении этой гармоники). Генерация растворов возбуждалась в неселективном резонаторе длиной 1.5 см, образованном глухим зеркалом и выходной гранью прямоугольной кюветы при поперечном варианте возбуждения. Накачка фокусировалась цилиндрическими линзами в прямоугольник с размерами 0.8×0.09 см. При необходимости возбуждающее излучение ослаблялось нейтральными фильтрами. Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями OPHIR NOVA II (Израиль) и GENTEC E DUO (Канада). Спектры генерации измерены с помощью лазерного спектрометра SOLAR S100. Ресурс P_{90} , являющийся характеристикой генерационной фотостабильности среды, измерялся удельной суммарной энергией накачки ($\text{Дж}/\text{см}^3$), поглощенной в процессе генерации, в результате чего первоначальный $\text{КПД}_0 = E_{\text{ген}}/E_{\text{нак}}$ уменьшился на 10%. Квантовый выход фотопревращений $\phi_{\text{ф}}$ определялся с погрешностью 5% по изменениям стационарных спектров поглощения, измеренных до и после облучения как в генерационном режиме излучения, так и для некоторых растворов в режиме флуоресцентного излучения дипирролилметеновых комплексов в отсутствие резонатора при измененной фокусировке накачки по методике, описанной в [9]. Для этанольного раствора BODIPY2 характеристики фотостабильности изучены еще и при УФ возбуждении: 3-я гармоника YAG:Nd-лазера (355 нм) (LQ529, SOLAR) либо широкополосная непрерывная УФ лампа ОУФК-01у.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Спектрально-люминесцентные свойства

Спектрально-люминесцентные характеристики изученных BODIPY приведены в табл. 1, из ко-

торой следует, что максимумы поглощения длинноволновой полосы и флуоресценции в разных соединениях мало изменяются как от структуры, так и от растворителя: сдвиги составляют по 12 нм в поглощении и в излучении (табл. 1). В более полярных растворителях (спирты, ацетонитрил) длинноволновая полоса поглощения всех соединений смещается на 4–5 нм в коротковолновую область по сравнению с менее полярными (толуол, бензол). Это свидетельствует о незначительной стабилизации полярным растворителем основного и возбужденного состояний в переходе S_0-S_1 , т.е. незначительном изменении полярности BODIPY-структур при таком возбуждении, и согласуется с результатами квантово-химических расчетов, приведенными в [10]. Кроме того, экспериментальные результаты показывают практическое отсутствие линейной зависимости стоксовых сдвигов и максимумов поглощения от функции универсальных взаимодействий для используемых растворителей [11]. Это означает, что для BODIPY преобладают специфические взаимодействия, которые осуществляются по гетероатомам как изучаемых молекул, так и растворителей. Самым коротковолновым спектром поглощения обладает PM567, имеющий метильный заместитель в мезо-положении. Замена его на водород (BODIPY1) и фенильный цикл (BODIPY2) вызывает длинноволновый сдвиг S_0-S_1 -перехода в соответствующем растворителе (10 и 4 нм соответственно). Следует отметить особенность в спектрах поглощения BODIPY2. Наряду с менее интенсивной полосой поглощения в ближней УФ области (370–380 нм), которая принадлежит S_0-S_2 -переходу и присутствует в спектрах всех изученных соединений, только в BODIPY2 есть широкая полоса с максимумом на 325–332 нм (S_0-S_3 -переход), что связано, по-видимому, с наличием фенильного заместителя в мезо-положении (C_8) (рис. 1, 2, табл. 1). Максимальной интенсивностью эта полоса обладает в спиртах (этанол, изопропанол) и НЕМА, в структуре которых имеется ОН-группа (табл. 1). В неполярных растворителях (толуол, хлороформ) полосы переходов S_0-S_2 и S_0-S_3 близки по интенсивности, в ряде других (ацетонитрил, ДМСО)

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства BF₂-комплексов дипирролилметенов

Соединение, растворитель, концентрация	$\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$, нм, ($\epsilon^{\text{макс}}$, М ⁻¹ см ⁻¹)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, ($\lambda_{\text{возб}}$) нм	$\Delta\nu_{\text{ст}}$, см ⁻¹	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$)
BODIPY1				
в этаноле, 10 ⁻² мМ	378(6900)	542(380)		0.66(350)
	528(57400)	542(475)	490	0.82(475)
10 ⁻¹ мМ	378(6900)	546(380)		
	528(57400)	546(475)	625	
1 мМ	378(6900)	572(380)		
	528(57400)	572(475)	1460	
BODIPY1				
в НЕМА	380(7200)	545(380)	520	1.0(380)
10 ⁻² мМ	530(63800)	545(480)		0.96(480)
BODIPY2	330(10400)			
в этаноле, 10 ⁻² мМ	380(4500)	538(330)		0.18(330)
	522(43600)	538(500)	570	0.83(480)
10 ⁻¹ мМ	330(10400)			
	400(4500)	548(330)		
	522(43600)	548(500)	1270	
1 мМ	330(10400)			
	400(4500)	568(330)		
	522(43600)	568(500)	1555	
BODIPY2	325(9800)	546(320)	695	0.22(320)
в толуоле	382(11000)	546(380)		0.60(380)
10 ⁻² мМ	526(50400)	546(480)		0.81(480)
BODIPY2				
в ацетонитриле	326(5000)	538(330)		0.64(320)
10 ⁻² мМ	378(8200)	538(380)	570	0.64(380)
	522(70000)	538(480)		1.1(480)
10 ⁻¹ мМ	326(5000)	548(330)	910	
	378(8200)	548(380)		
	522(70000)	548(480)		
BODIPY2	328(4900)	546(380)		0.74(380)
в ДМСО	378(6500)	545(480)	735	0.85(480)
10 ⁻² мМ	524(58000)			
BODIPY2	332(12400)	544(330)		0.17 ± 0.02(330)
в НЕМА	385(4700)	544(380)		0.78 ± 0.08(380)
10 ⁻² мМ	525(44800)	544(480)	670	0.88 ± 0.09(480)
PM567				
в этаноле	370(5000)			
10 ⁻⁴ мМ	518(51700)	532 + 544(480)	505	
10 ⁻² мМ	370(5000)	546(380)	955	1.08(380)
	518(51700)	544(480)		1.1(480)
PM567	370(5700)	547(380)		1.08(380)
в НЕМА, 10 ⁻² мМ	520(69600)	547(480)	950	0.93(480)

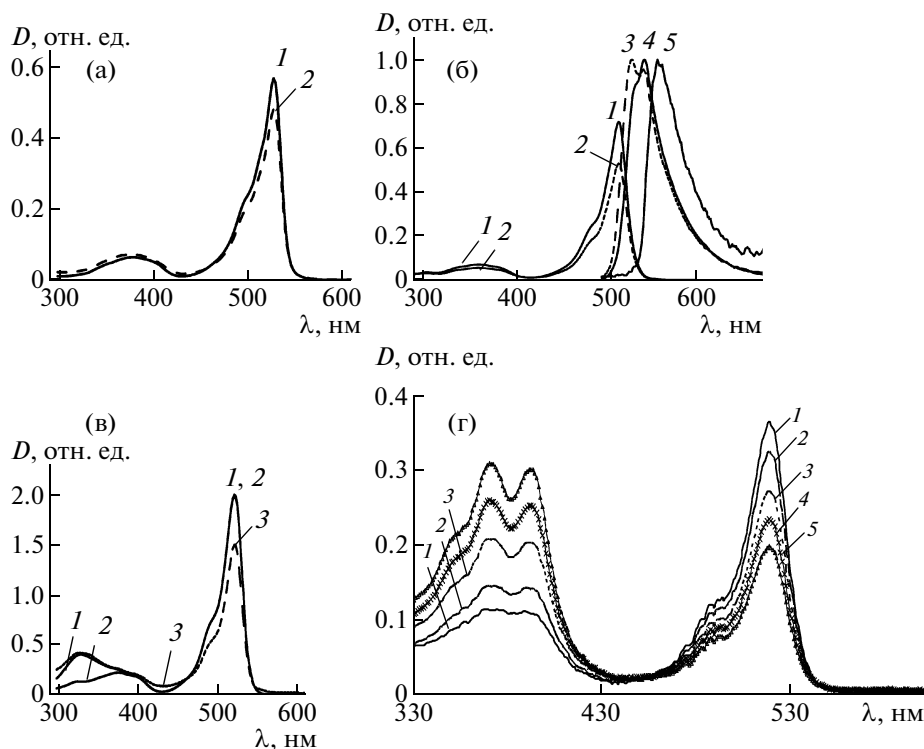


Рис. 2. Спектры поглощения: а – BODIPY1 0.5 мМ в этаноле: 1 – до облучения, 2 – после облучения ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм); б – PM567 0.5 мМ в этаноле: 1 – до облучения, 2 – после облучения ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм), 3–5 – нормированные спектры флуоресценции PM567 в этаноле: 3 – 10^{-4} , 4 – 10^{-2} , 5 – 0.5 мМ; в – BODIPY2 в этаноле, 0.5 мМ – 1, 2, 0.1 мМ – 3: 1 – до облучения, 2 – после облучения ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм, $W_{\text{нак}} = 25$ МВт/см²), 3 – после облучения в режиме флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм, $W_{\text{нак}} = 60$ МВт/см²). Ордината кривой 3 увеличена в 5 раз; г – BODIPY2 в бензоле после облучения широкополосным непрерывным излучением УФ лампы в течение 6 – 1, 11 – 2, 16 – 3, 21 – 4 и 26 мин – 5.

эта полоса присутствует в спектре, но имеет меньшую интенсивность по сравнению с полосой S_0-S_2 -перехода (табл. 1). Это указывает на участие специфических взаимодействий с растворителем в закреплении фенильного заместителя относительно “плоскости” дипирролилметенового лиганда и в его вкладе в общую π -систему комплекса.

Максимумы флуоресценции всех BODIPY смещаются в длинноволновую область при увеличении концентрации растворов от 10^{-2} мМ до 1 мМ на 30 нм вследствие реабсорбции на коротковолновом краю полосы флуоресценции из-за малого стока сдвига. При дальнейшем разбавлении растворов BODIPY1 и BODIPY2 ($C < 10^{-2}$ мМ) сдвиги отсутствуют. В PM567 отмечены особенности: стоков сдвиг для этого соединения при концентрации 10^{-2} мМ выше – 920 см⁻¹ вместо 490 и 570 см⁻¹ для BODIPY1 и BODIPY2. При дальнейшем разбавлении PM567 до 10^{-4} мМ изменяется форма спектра флуоресценции: наряду с максимумом на 544 нм появляется новый максимум на 533 нм (рис. 2б). Возможно, это связано с существованием конформерных структур PM567 при возбуждении (за счет вращения CH_3 -группы в *ме-*

зо-положении): при концентрациях $< 10^{-3}$ мМ преобладает одна из них, близкая к структуре лигандов в других BODIPY. При $C > 10^{-2}$ мМ структура возбужденного комплекса PM567 переходит в форму, которая имеет особенности по сравнению с BODIPY1 и BODIPY2.

Квантовые выходы флуоресценции при возбуждении в длинноволновую полосу (480–490 нм) совпадают в пределах погрешности с литературными значениями [2, 8] и отражают тенденцию их изменения в зависимости от структуры: наибольший для PM567, несколько меньше для BODIPY2. Для всех изученных соединений квантовые выходы флуоресценции при возбуждении в длинноволновую полосу близки к единице (табл. 1), что указывает на низкую вероятность безызлучательных процессов и фотохимических превращений в этих соединениях при таком возбуждении. В то же время возбуждение BODIPY2 в УФ полосу, обусловленную наличием фенильного заместителя, приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции в 2–3 раза, что согласуется с уменьшением фотостабильности (табл. 1, 2) и

Таблица 2. Генерационные и фотохимические характеристики изученных соединений при возбуждении 2-й гармоникой YAG:Nd-лазера (532 нм)

Соединение, растворитель, концентрация мМ	$\lambda_{\text{ген}}$, нм	КПД ₀ , %	$\Phi_{\text{ф}} \times 10^5$	P_{90} , Дж/см ³	W , МВт/см ²	K_{532} , см ⁻¹	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм
VODIPY1, этанол, 0.5	560	74	7	500	25	20.1	560
VODIPY1, НЕМА, 0.5	564	60	3.2	900	25	24	563
VODIPY2 этанол, 0.5	551	56	3.9	1800	25	10.7	550
VODIPY2, НЕМА, 0.5	554	54	7.6	300	25	15.8	557
VODIPY2, толуол, 0.5	556	51	150		9	18.9	
PM567, этанол, 0.5	558	71	8.4	570	25	7.7	559
PM567, НЕМА, 0.5	561	59	5.6	270	25	14	561
VODIPY2, этанол, 0.1	без генерации		9.3		75	2.15	549
VODIPY2, этанол, 0.1*	без генерации*		260*		50*	$K_{355} = 0.67^*$	548*
VODIPY2, этанол, 0.1*	без генерации*		255*		12*	$K_{355} = 0.67^*$	548*
VODIPY2 этанол, 0.5*	без генерации*		330*		12*	$K_{355} = 2.7^*$	555
VODIPY2 DMCO, 0.1	без генерации		47		40	0.5	550
VODIPY2 DMCO, 0.1*	без генерации*		590*		12*	$K_{355} = 0.65^*$	550
VODIPY2 ацетонитрил, 0.1	без генерации		10		40	3.04	548
VODIPY2, НЕМА, 0.1*	без генерации*		460*		12*	$K_{355} = 0.99^*$	550

* Возбуждение 355 нм.

увеличением выхода триплетно возбужденных молекул, как показано в [11].

Генерационные характеристики

Излучение накачки (532 нм) при возбуждении PM567 попадает на длинноволновый край полосы, где показатель поглощения (K_{532}) существенно меньше, чем в максимуме, и составляет при выбранной концентрации (0.5 мМ) в этаноле 7.7 см⁻¹ по сравнению с 20.1 и 10.7 см⁻¹ для VODIPY1 и VODIPY2. В менее полярном НЕМА спектры незначительно смещаются в длинноволновую область, что приводит к увеличению поглощения на длине волны накачки, при этом эффективность генерации для каждого соединения

несколько уменьшается по сравнению с этанольными растворами (табл. 2).

Следует отметить чрезвычайно низкий порог генерации всех дипирролилметеновых комплексов при возбуждении в длинноволновую полосу: $W_{\text{пор}} < 1$ МВт/см². Для всех соединений существует область оптимальных интенсивностей возбуждения, для которых приведены генерационные характеристики: 20–30 МВт/см², в этих условиях эффективность генерации выше, чем при более высоких и более низких плотностях накачки (рис. 3). В более вязком НЕМА эффективность генерации для всех соединений ниже, чем в этаноле, несмотря на то, что квантовые выходы флуоресценции не меньше, чем в этаноле. Это согласуется с уменьшением эффективности генерации пиррометенов в твердых полимерных матрицах

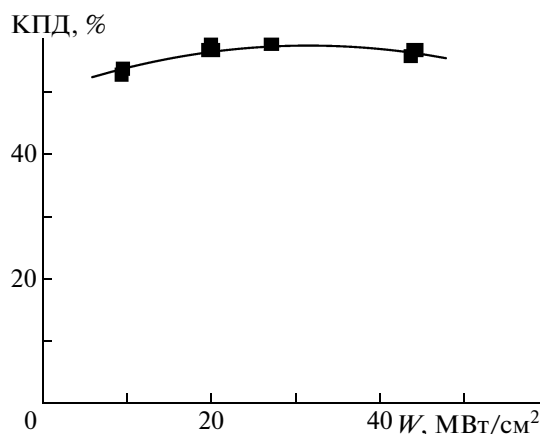


Рис. 3. Зависимость КПД генерации BODIPY1 (0.5 мМ) в NEMA от плотности мощности возбуждающего излучения.

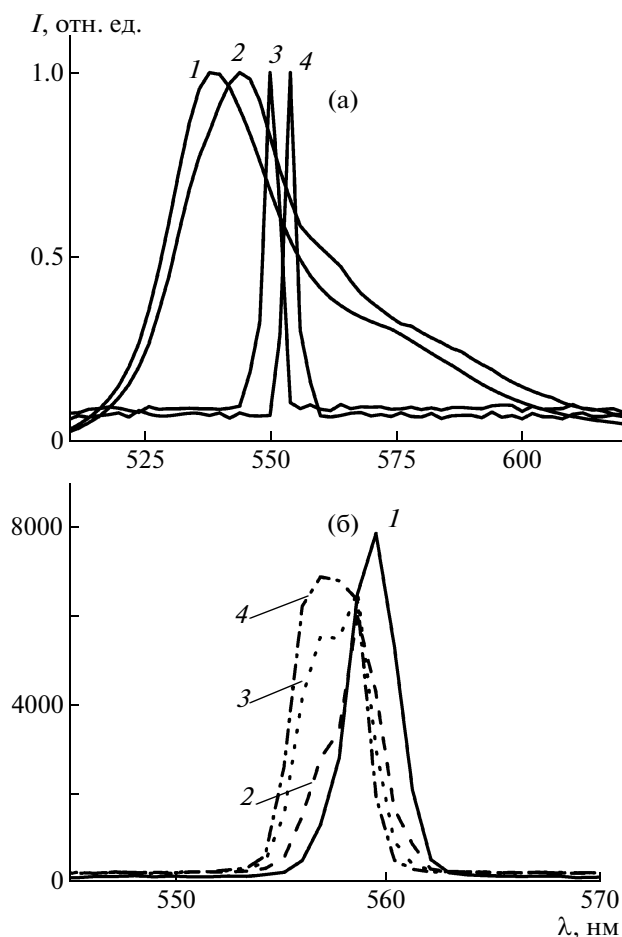


Рис. 4. а – нормированные спектры флуоресценции – 1, 2 (10^{-2} мМ, $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм) и генерации (0.5 мМ, $\lambda_{\text{нак}} = 532$ нм) – 3, 4 BODIPY2 в этаноле – 1, 3 и в NEMA – 2, 4; б – смещение спектров генерации BODIPY1 в этаноле в процессе поглощения излучения накачки: 1 – КПД/КПД₀ = 1, ($\lambda_{\text{ген}} = 559.5$ нм), 2 – КПД/КПД₀ = 0.92, ($\lambda_{\text{ген}} = 558.6$ нм), 3 – КПД/КПД₀ = 0.9 ($\lambda_{\text{ген}} = 557.7$ нм), 4 – КПД/КПД₀ = 0.88 ($\lambda_{\text{ген}} = 556.9$ нм).

по сравнению с растворами [3, 5] и связано, по-видимому, с уменьшением в вязких средах концентрации неоднородных сольватов, способных к формированию инверсной населенности [12].

Спектры генерации расположены на длинноволновом краю полосы неабсорбированной флуоресценции, т.е., как правило, в максимуме реабсорбированной флуоресценции при выбранной концентрации (см. табл. 1 и 2), и смещаются в зависимости от структуры для изученных соединений незначительно как в этаноле (551–560 нм), так и в NEMA (554–564 нм, табл. 2, рис. 4). В области более интенсивного возбуждения ($W > 40$ МВт/см²) спектр генерации смещается на 1.5–2 нм в длинноволновую область, что обусловлено увеличением концентрации более высокопороговых сольватов при таких интенсивностях, как показано в [13], которые генерируют в данном случае в более длинноволновой области. Полуширина полос неселективной генерации в данных условиях возбуждения составляет 2.5–3 нм.

В процессе генерации растворов BODIPY максимумы спектров генерации за время “наработки” P_{90} смещаются в коротковолновую область на 1–3 нм (рис. 4б), что обусловлено уменьшением концентрации активных молекул за счет фотопревращений и связанным с этим уменьшением реабсорбции.

Наибольший КПД₀ в этаноле получен для BODIPY1 (74%), чуть ниже для PM567 (71%), наименьший для BODIPY2 (54%), что качественно согласуется с тенденцией изменения эффективности генерации, приведенной в [8] для PM567 и BODIPY2. Более высокие эффективности генерации этанольных растворов (71–74%), полученные в режиме моноимпульса в нашей работе, по сравнению с сообщенными для этанольных растворов этих соединений в литературе [2, 3, 8] могут быть связаны с более оптимальными в нашем случае концентрациями, а также с особенностями геометрии возбуждения и поляризацией накачки, описанными выше. Степень поляризации и направление колебаний электрического вектора в излучении накачки оказывает существенное влияние на эффективность генерации растворов органических молекул [14].

Характеристики фотостабильности

В табл. 2 приведены квантовые выходы фотопревращений (молекулярная фотостабильность) и ресурс работы (P_{90}) в Дж/см³ (генерационная фотостабильность). Ресурс, как и КПД, измерялся в интервале оптимальных накачек (20–30 МВт/см²), уменьшение КПД в зависимости от поглощенной энергии накачки приведено на рис. 5. Эти результаты показывают, что при возбуждении в длинноволновой полосе лучшей фотостабильностью в

этаноле (молекулярной и генерационной) обладает BODIPY2: квантовый выход фотопревращений в режиме генерации в 2 раза меньше, чем для PM567, ресурс активной среды на основе этанольного раствора BODIPY2 в три с лишним раза выше, чем для PM567. Это согласуется с выводами по выходам фотопревращений, приведенными в [8], где также отмечена структура с фенильным заместителем в *мезо*-положении как более фотостабильная по сравнению с PM567. Следует отметить, что для растворов BODIPY характерна некоторая “самоподстройка” в течение первых десятков импульсов, отмеченная и в других работах [5, 9], в результате которой наблюдается небольшое увеличение КПД (рис. 5), связанное, возможно, с изменением температуры раствора и образованием неоднородных, более низкороговых сольватов, что требует дальнейшего выяснения.

В НЕМА лучшая фотостабильность получена для BODIPY1, меньшие характеристики фотостабильности наблюдаются для PM567 и BODIPY2. В толуоле генерационные характеристики изучены только для BODIPY2 (табл. 2), которые показали, что, несмотря на высокий выход флуоресценции и достаточно высокий начальный КПД, фотопревращения в толуоле при длинноволновом возбуждении (532 нм) осуществляются на 2 порядка эффективнее, чем в этаноле. Что касается ресурса, надо отметить, что он не определялся, поскольку после нескольких десятков импульсов (30–50) на внутренней стенке кюветы в месте выхода генерации образуется черный “нагар”, затрудняющий (уменьшающий) выход излучения. После чистки кюветы этот же раствор генерирует несколько импульсов с высоким КПД, близким к начальному, но с последующим далее повторением ситуации. Даже понижение интенсивности накачки до 8–9 МВт/см² не изменяет этот эффект, обусловленный, по-видимому, разложением толуола при нелинейном поглощении накачки и генерации. В то же время облученный раствор остается прозрачным, со спектральными изменениями, характерными для других растворителей. Эффект “нагара” в других растворителях отсутствует.

В целом, в результате фотопревращений уменьшается интенсивность в максимумах полос поглощения дипирролилметеновых комплексов и увеличивается в разной степени поглощение в более коротковолновой области (370–440 нм), связанное с фотопродуктами. Для BODIPY2 в этаноле при длинноволновом возбуждении (532 нм) наиболее существенно по сравнению с S_0 – S_1 -полосой уменьшается поглощение в полосе, связанной с наличием фенильного заместителя ($\lambda_{\text{макс}} = 332$ нм): в 4 раза по сравнению с 10%-ым уменьшением максимума длинноволновой поло-

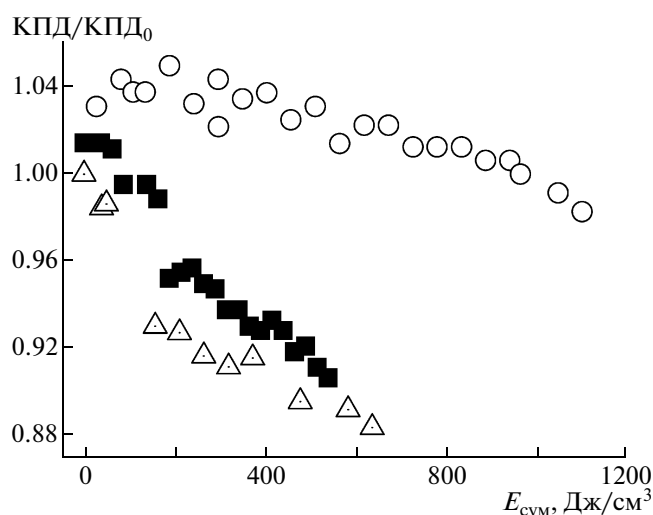


Рис. 5. Уменьшение эффективности генерации в зависимости от поглощенной энергии накачки для растворов BODIPY1 (■), BODIPY2 (○), PM567 (△) 0.5 мМ в этаноле.

сы (рис. 2в). В других растворителях этот эффект отсутствует либо слабо выражен. Кроме того, этот эффект отсутствует для BODIPY2 в этаноле при коротковолновом (355 нм) возбуждении: максимумы обеих полос уменьшаются примерно одинаково (рис. 2в, кривая 3). Спектральные изменения в процессе облучения, приведенные на рис. 2, показывают, что поглощение образующихся фотопродуктов во всех дипирролилметеновых комплексах не попадает в область излучения этих соединений. Это обуславливает более высокий ресурс активных сред на их основе по сравнению с кумаринами и родаминами, где такие фотопродукты обнаружены [15].

Кроме генерационных режимов квантовые выходы фотопревращений BODIPY2 определялись в ряде случаев в режиме флуоресценции при возбуждении в длинноволновой полосе (2-я гармоника Nd:YAG, 532 нм) и в УФ (3-я гармоника Nd:YAG, а также широкополосная УФ лампа, рис. 2в, 2г). Получено, что в режиме генерации фотопревращения в соответствующем растворителе (этанол) замедляются по сравнению с режимом излучения флуоресценции (табл. 2), что обусловлено сокращением времени жизни в возбужденном фотореактивном S_1 -состоянии в условиях генерации вынужденного излучения [9, 15]. При возбуждении в более высоколежащее состояние (355 нм), локализованное на фенильном цикле BODIPY2, фотопревращения ускоряются по сравнению с длинноволновым возбуждением (табл. 2), что согласуется с уменьшением квантового выхода флуоресценции (табл. 1).

Анализ полученных результатов и данных, приведенных в [8], показывает, что фотопревраще-

щения дипирролилметеновых комплексов осуществляются по нескольким каналам. Эти каналы конкурируют в зависимости от структуры соединения, растворителя, условий возбуждения (длины волны и интенсивности накачки) и излучения (генерация или флуоресценция). В этанольном растворе при длинноволновом возбуждении (532 нм) и используемых плотностях мощности канал фотопревращений, связанный с фотодиссоциацией связи C_8-C_9 (рис. 1) и образованием нейтральных радикалов, преобладает. В этом канале фотопревращений, по-видимому, участвует взаимодействие растворителя с возбужденной органической молекулой, которое осуществляется по ОН-группам растворителя, поскольку уменьшение интенсивности УФ полосы в BODIPY2 (332 нм) ярче проявляется в этанольных растворах и в НЕМА (рис. 2в). Предстоит выяснить роль такого канала в других BODIPY.

При УФ возбуждении (355 нм) этанольных растворов BODIPY преобладает другой канал фотопревращений, связанный с образованием синглетного кислорода через взаимодействие 3O_2 с триплетами BODIPY, выход которых, как и выход фотопревращений, существенно возрастает при таком возбуждении. Выход фотопревращений в этом канале выше в 26 раз по сравнению с длинноволновым возбуждением, а результатом таких фотопревращений является фотопродукт, поглощающий в области 370–400 нм (рис. 2в, 2г). Предполагаемая структура фотопродукта приведена в [8], который образуется, как полагают авторы, в результате атаки углерода C_8 синглетным кислородом с последующим его встраиванием в углеводородный скелет BODIPY. Из наших результатов следует, что фотопродукт, образующийся при диссоциации связи C_8-C_9 , которая должна приводить к уменьшению интенсивности УФ полосы поглощения (332 нм), при УФ возбуждении этанольного раствора BODIPY2 практически не наблюдается (рис. 2в, 2г).

В других растворителях – ДМСО, ацетонитрил, толуол, НЕМА – при возбуждении в длинноволновую полосу (532 нм) BODIPY2, по-видимому, конкурируют оба канала в фотопревращениях. Квантовые выходы фотопревращений BODIPY2 в этих растворителях при используемых интенсивностях возбуждения выше, чем в этаноле (табл. 2). Это позволяет предполагать участие растворителя в ступенчатом возбуждении растворов BODIPY и последующем специфическом взаимодействии с возбужденными молекулами. Возможно, что фотопродукты, образующиеся в первом канале (радикалы BODIPY1 и фенильные радикалы), также могут участвовать в дальнейших превращениях, связанных с синглетным кислородом. Существенную роль в конкуренции каналов и выходе фотопревращений играет растворимость кисло-

рода и время жизни его синглетного состояния в растворе. Время жизни 1O_2 для разных растворителей существенно различается: в этаноле в два лишним раза меньше, чем в толуоле и ацетонитриле, а в галоген- и серосодержащих растворителях – на порядки выше [16, 17]. В НЕМА, где изменяется эффективность фотопревращений по сравнению с этанольными растворами в зависимости от структуры соединения (табл. 2), также конкурируют оба канала. При этом существенное участие растворителя в фотораспаде BODIPY2 наряду с –ОН-группами осуществляется, возможно, через электронодонорные –С=О-группы, которые отсутствуют в этаноле. Приведенные результаты показывают, что необходимо дальнейшее изучение механизма фотопревращений BODIPY с целью создания на их основе эффективных лазерных сред с повышенным ресурсом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Отмечены особенности спектрально-люминесцентных характеристик изученных BODIPY, связанные со структурой соединений и взаимодействием с растворителем. Выявлена полоса поглощения, соответствующая S_0-S_3 -переходу в BODIPY2, связанная преимущественно с фенильным заместителем в *мезо*-положении. Отмечено совпадение квантовых выходов флуоресценции, определенных в данной работе для PM567 и BODIPY2, с имеющимися в литературе.

2. Оптимизированы условия возбуждения и получены более высокие значения КПД генерации при возбуждении 2-й гармоникой Nd:YAG-лазера по сравнению с приведенными в литературе. Показано, что BODIPY2 в этаноле является наиболее фотостабильным лазерным красителем с высоким ресурсом работы. В НЕМА, свойства которого наиболее близки к полимерным материалам (вязкость равна 90 мПа по сравнению с 10.8 мПа для этанола), лучшим лазерным красителем из изученных как по эффективности генерации, так и по ресурсу является BODIPY1.

3. Фотопревращения этого класса соединений осуществляются по нескольким каналам, конкуренция между которыми определяется структурой соединения, растворителем и условиями возбуждения. Образующиеся фотопродукты не поглощают в области излучения BODIPY. Необходимо дальнейшее изучение механизма фотопревращений с целью повышения фотостабильности генерирующих сред (оптимизации по возбуждению, растворителям, добавкам в них и т.п.).

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” в 2009–2013 г.г., ГК № 02.740.11.0253, № 02.740.11.0444, № П1128, № П565, ИШ-4297.2010.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavlopoulos T.G., Boyer J.H., Shah M., Thangaraj K., Soong M.L. // *Appl. Opt.* 1990. V. 29. P. 3385–3387.
2. Lopez Arbeloa F., Lopez Arbeloa T., Lopez Arbeloa I., Garcia-Moreno I., Costela A., Sastre R. // *Chem. Phys.* 1998. V.236. P. 331–341.
3. Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J., Sastre R. // *Appl. Phys. B.* 2000. V. 70. P. 367–373.
4. Loudet A., Burgess K. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4891–4932.
5. Costela A., Garcia O., Cerdan L., Garcia-Moreno I., Sastre R. // *Opt. Express.* 2008. V. 16. № 10. P. 7023–7036.
6. Антина Е.В., Березин М.Б., Семейкин А.С., Дудина Н.А., Ютанова С.Л. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. № 6. С. 1046–1047.
7. Benstead M, Mehl G.H., Boyle R.W. // *Tetrahedron* 2011, doi: 10.1016/j.tet. 2011.03.028.
8. Mula S., Ray A.K., Banerjee M., Chaudhuri T., Dasgupta K., Chattopadhyay S. // *J. Org Chem.* 2008. V. 73. № 6. P. 2146–2154.
9. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Светличный В.А., Тельминов Е.Н., Филинов Д.Н. // *Химия высоких энергий.* 2002. Т. 36. № 5. С. 375–380.
10. Chaudhuri T., Mula S., Chattopadhyay S., Banerjee M. // *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2010. V. 75. P. 739–744.
11. Аксенова Ю.В., Кузнецова Р.Т., Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Тельминов Е.Н., Ютанова С.И., Антина Е.В., Зулина Н.А., Арабей С.М., Павич Т.А., К.Н. Соловьев // *Известия ВУЗов. Физика.* 2010 г. № 9/3. С. 183–184.
12. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Лазеры на основе сложных органических соединений.* М.: МГУ, 1992. 330 с.
13. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Манекина Ю.А., Светличный В.А., Тельминов Е.Н., Арабей С.М., Павич Т.А., Соловьев К.Н. // *Опт. и спектр.* 2007. Т. 102. № 2. С. 234–244.
14. Кузнецова Р.Т., Шапошников А.А., Филинов Д.Н., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н. // *Опт. и спектр.* 2003. Т. 95. № 3. С. 480–488.
15. Кузнецова Р.Т. Автореф. докт. дис. Томск, 2000.
16. Krasnovsky A.A. Jr. // *Membr. Cell. Biol.* 1998. V. 12(5). P. 665–690.
17. Schweitzer K., Schmidt R. // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 1685–1757.