

УДК 535.37; 539.19

Ю.В. АКСЕНОВА*, Р.Т. КУЗНЕЦОВА*, С.Л. ЮТАНОВА**, М.Б. БЕРЕЗИН**

**ФОТОФИЗИКА И ФОТОХИМИЯ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ
БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ¹**

Исследованы спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические свойства нового лазерного красителя – бис(дипирролилметена) в сравнении с соединениями сходной структуры: координационными комплексами Zn(II) и B(III) с дипирролилметенами. Отмечается подобие спектров поглощения *bis*-BODIPY и биядерных комплексов цинка, указаны особенности протекания фотофизических и фотохимических процессов в данных соединениях. Установлена зависимость величины квантового выхода флуоресценции от природы растворителя, обсуждаются возможности практического применения комплексов BODIPY.

Ключевые слова: дипирролилметены, BODIPY, координационные комплексы, фотоника лазерных красителей.

Координационные комплексы дипирролилметенов на сегодняшний день являются предметом активного изучения благодаря оптимальному сочетанию физико-химических и лазерных свойств. Обладая хорошей растворимостью во многих растворителях и демонстрируя значительные генерационные характеристики, борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) представляют собой эффективные флуорофоры и могут служить основой для создания оптических устройств, сенсоров, флуоресцентных маркеров и меток для применения в биохимии и медицине [1, 2]. Разрешить проблему оптимального применения данных соединений, а также вновь синтезированных аналогов поможет систематическое изучение спектральных, фотофизических и фотохимических свойств, установление взаимосвязи структуры и свойств, что и являлось целью данной работы.

На рис. 1 приведены структуры изученных соединений.

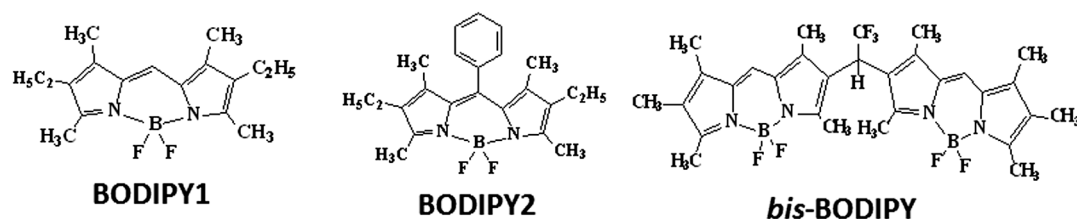


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения исследуемых соединений

Синтез соединений проведен по методике, описанной в [2, 3]. Состав и структура подтверждены данными ПМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Сравнение проводилось с коммерческим красителем PM567 (Aldrich). В качестве растворителей использовались этанол, циклогексан (XЧ), гидроксипропилметакрилат (HEMA) (Aldrich).

Спектрально-люминесцентные характеристики и квантовые выходы флуоресценции измерялись на спектрометре CM2203 (SOLAR) по стандартным методикам. Генерационные и фотохимические характеристики измерялись с помощью 2-й гармоники ($\lambda_{\text{ген}} = 532$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 15$ нс, $E_{\text{имп}} = 120$ мДж) Nd:YAG-лазера (SOLAR Q129) с лазерным спектрометром (SOLAR S100) и измерителями оптической энергии Gentec E DUO и OPHIR NOVA II. Квантовые выходы фотопревращений при лазерном возбуждении с погрешностью 10 % определялись по методике, разработанной авторами.

Результаты и их обсуждение

Эксперимент показал, что для всех BODIPY максимумы поглощения и флуоресценции смещаются незначительно в зависимости как от структуры, так и от растворителя. Следует отметить качественное отличие спектра поглощения *bis*-BODIPY: присутствие дополнительной полосы на

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (ГК № 07.514.11.4057) и при поддержке гранта Президента РФ, НШ-512.2012.2.

490 нм, что указывает на сходство структуры и свойств данного соединения с биядерными цинковыми комплексами *бис*-(дипирролилметенов) [4].

Измеренные квантовые выходы флуоресценции для BODIPY1 и 2 ($\lambda_{\text{возб}} = 480\text{ нм}$) близки к единице и совпадают в пределах погрешности с литературными значениями для PM567. Для *bis*-BODIPY квантовый выход этанольного раствора составил 5 %, что меньше по сравнению с раствором в циклогексане ($\gamma_{\text{фл}} = 0,85$). Это согласуется с данными по комплексам с Zn [4].

Изучение генерационных свойств растворов BODIPY1, 2 и коммерческого красителя подобного типа PM567 показало, что соединения BODIPY превосходят коммерческий краситель по КПД и ресурсным характеристикам лазерных сред. При этом ресурсные характеристики соответствуют полученным квантовым выходам фотопревращений и согласуются с отсутствием поглощения фотопродукта в области генерации BODIPY, что объясняет высокую генерационную фотостабильность.

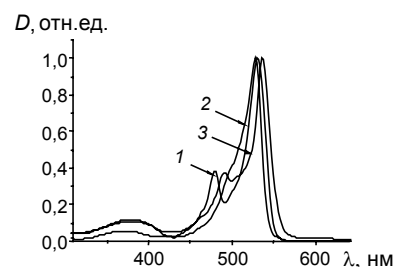


Рис. 2. Спектры поглощения: кр. 1 – $[\text{Zn}_2(\text{II})_2]$, кр. 2 – BODIPY1 и кр. 3 – *bis*-BODIPY в этаноле, 10^{-5} М

Спектральные характеристики изучаемых соединений

Соединение, растворитель, 10^{-5} М	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм	$\gamma_{\text{фл}}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм)	$\gamma_{\text{фл}}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм)	$\lambda_{\text{ген}}$, нм	КПД, %
BODIPY1, этанол	528	542	0,66	0,82	560	74
BODIPY1, циклогексан	532	544	0,56	0,93		
BODIPY2, этанол	522	538	0,18 (330)	0,83	551	54-56
BODIPY2, циклогексан	526	542	0,43	0,85		
<i>bis</i> -BODIPY, этанол	537	547	0,05	0,08	Нет генерации	
<i>bis</i> -BODIPY, циклогексан	542	546	0,85	1,06	562	14

Лазерные свойства растворов *bis*-BODIPY были изучены в циклогексане, получены спектры генерации ($\lambda_{\text{ген}} = 562$ нм), определены КПД (до 14 %), значения которых существенно меньше, чем для BODIPY1 и BODIPY2, но выше, чем для биядерных комплексов с цинком. Необходимо дальнейшее изучение фотохимических свойств производных BODIPY, особенно важных при создании оптических устройств на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benstead M., Mehl G., and Boyle R. Tetrahedron. DOI: 10.1016/j.tet.2011.03.028
2. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Тельминов Е.Н. и др. // Опт. и спектр. – 2012. – № 5. – С. 811–819.
3. Антина Е.В., Березин М.Б., Дудина Н.А. и др. // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – С. 1048–1050.
4. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В. и др. // Опт. и спектр. – 2011. – № 3. – С. 420–427.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

**Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия
E-mail: juliya1711@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.06.12.

Аксенова Юлия Викторовна, магистрантка;
Кузнецова Римма Тимофеевна, д.ф.-м.н., профессор;
Светлана Леонидовна Ютанова, аспирантка;
Березин Михаил Борисович, д.х.н., профессор.