

УДК 535.37:539.19:541.14

## ИЗУЧЕНИЕ ФОТОПРОЦЕССОВ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЦИНКА(II) И БОРА(III) С ОТКРЫТОЦЕПНЫМИ ОЛИГОПИРРОЛАМИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

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

\*Томский государственный университет  
634050, Томск, просп. Ленина, 36

\*\*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук  
153045, Иваново, ул. Академическая, 1

\*\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, Иваново, просп. Ф. Энгельса, 7  
E-mail: kuznetr@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 06.03.2012 г.  
В окончательном виде 13.04.2012 г.

Изучены спектрально-люминесцентные, фотохимические, нелинейно-оптические, генерационные свойства координационных соединений цинка и бора с замещенными по периферии и в мезо-положении 2,2'-дипирролилметенами и 3,3'-*bis*(дипирролилметенами). Соединения изучены в растворах различного типа в жидком (298 К) и твердом (77 К) состояниях. Обсуждаются возможности их практического использования.

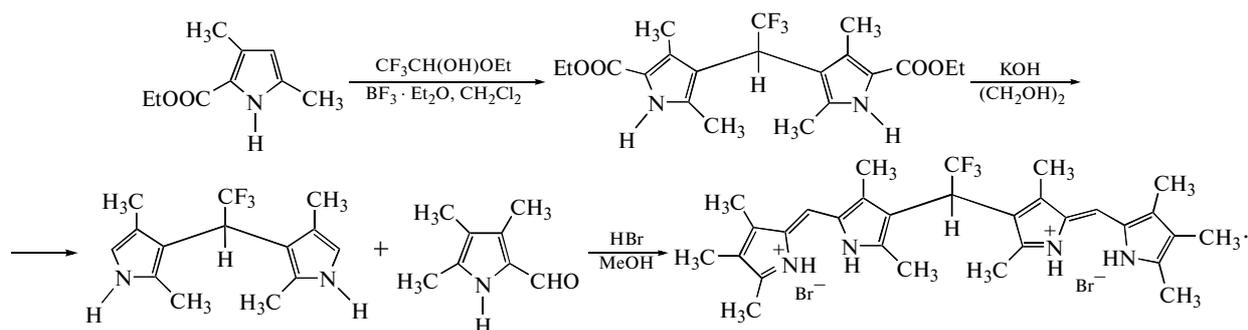
Установление связи строения сложных органических молекул с их свойствами — фундаментальная проблема большинства естественных наук. Ее решение позволяет целенаправленно создавать необходимые структуры под конкретную практическую задачу [1–5]. Изучение фотоники новых органических люминофоров — координационных соединений Zn(II) и В(III) с дипирролилметенами и *bis*(дипирролилметенами) в зависимости от их строения, межмолекулярных взаимодействий, температуры и т.д. необходимо для создания оптических устройств различного характера: лазерных сред, оптических лимитеров, органических световых устройств, сенсоров и т.п., используемых в новейших технологиях. Эти исследования были целью данной работы.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали хромофорные комплексы открытоцепных олигопирролов — производных дипирролилметена: три биядерных гомолептических двухспиральных геликата Zn(II) с 3,3'-*bis*(дипирролилметенами) состава  $[Zn_2L_2]$ ;  $VF_2$ -комплексы четырех дипирролилметенов (BODIPY) и декаметирированного односпирального 3,3'-*bis*(дипирро-

ролилметена) — (*bis*-BODIPY). На рис. 1 приведены структурные формулы и обозначение исследованных соединений. В составе BODIPY1, BODIPY2 и PM567 лиганды диэтилтетраметилдипирролилметенов ( $H_4pm$ ) различаются только природой заместителя в мезо-положении. Лиганд в молекуле BODIPY3, в сравнении с BODIPY1, бромирован по 4,4'-положениям. Лиганды 3,3'-*bis*(дипирролилметенов) ( $H_2L$ ) в составе  $[Zn_2L_2]$  и *bis*-BODIPY различаются природой алкильных заместителей в пиррольных ядрах. Соединения, за исключением PM567, синтезированы авторами по приведенным ниже методикам и методикам, описанным подробно в [6, 7], где также приведены результаты контроля чистоты синтезированных комплексов (хроматография, масс-спектрометрия, ПМР- и электронная спектроскопия, РСА и элементный анализ). PM567 является коммерческим лазерным красителем фирмы ALDRICH, фотофизические и генерационные свойства которого приведены, в основном, в [8, 9].

Для получения *bis*-BODIPY вначале синтезировали *bis*(1,2,3,7,9-пентаметилдипирролилметен-8-ил)трифторметилметан дигидробромид согласно приведенной схеме:



Выход — 2.07 г (83%). ИК-спектр,  $\nu_{\text{NH}} = 3439 \text{ см}^{-1}$ . Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР,  $\delta$  (м.д.;  $\text{CDCl}_3$ , вн. ст. ТМС): 13.46bs, 13.11bs ( $2 \times 2\text{H}$ , NH); 7.28s (1H, *ms*-CH); 7.10s (2H, 5-*ms*-CH); 2.73s, 2.68s, 2.29s, 2.18s, 2.02s ( $5 \times 6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 53.91; Н 5.69; N 8.58.  $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{F}_3\text{N}_4$ . Вычислено, %: С 53.74; Н 5.56; N 8.36. Масс-спектр (с отрывом  $2\text{HBr}$ ),  $m/z$ : 509 ( $\text{M}^+ + \text{H}$ ).

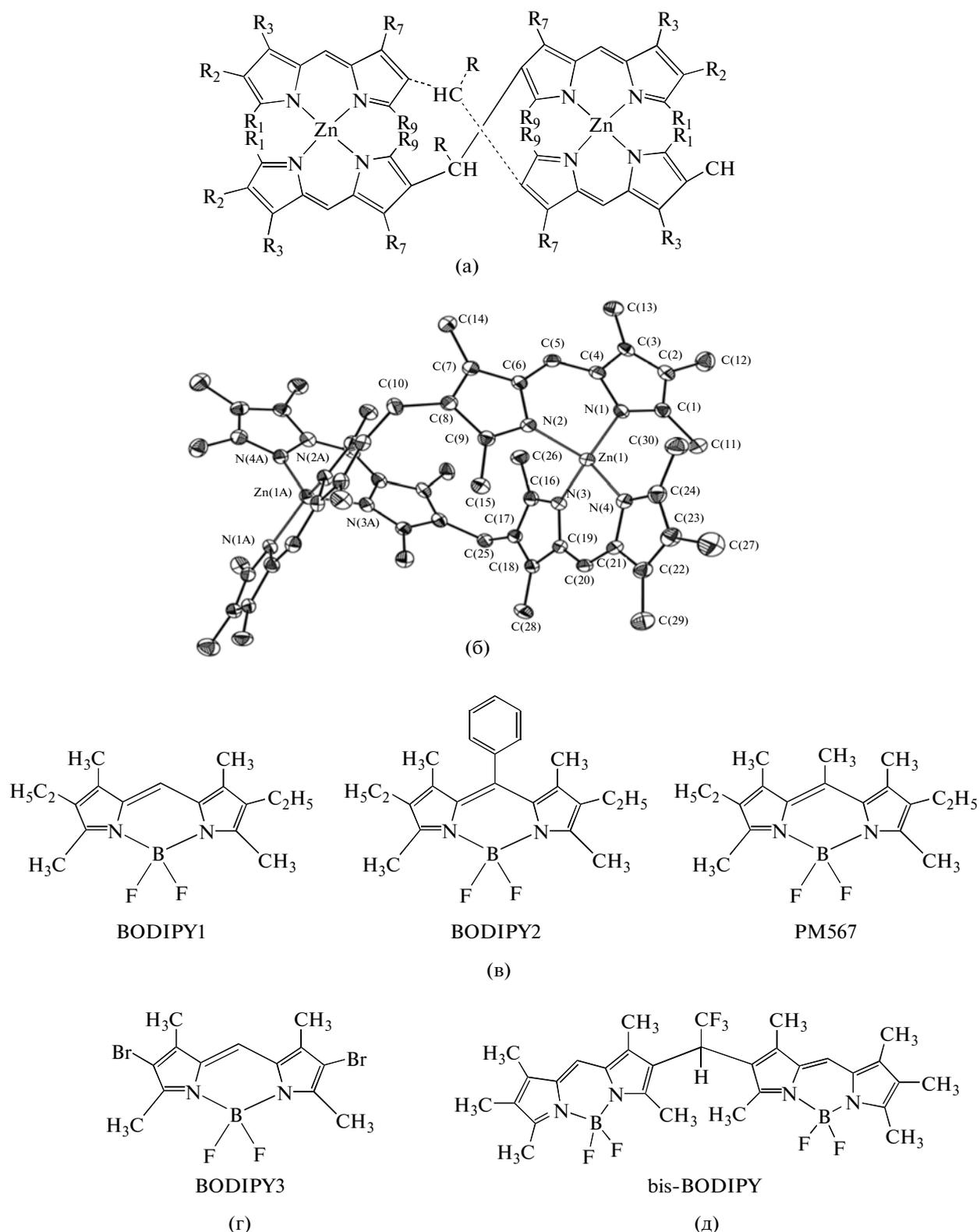
Борфторидный комплекс *bis*(1,2,3,7,9-пентаметил-8-ил-дипирролилметен) трифторметилметана (*bis*-BODIPY) получали следующим образом. К раствору 0.5 г (0.74 ммоль) *bis*(1,2,3,7,9-пентаметил-8-ил)дипирролилметен) *ms*-трифторметилметана дигидробромида в 50 мл хлористого метилена прибавляли при перемешивании 1.05 мл (7.4 ммоль) триэтиламина и 1.5 мл (11.9 ммоль) эфира трифторида бора. Смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч. Реакционную массу промывали дважды водой, органический слой высушивали сульфатом натрия и растворитель отгоняли досуха. Остаток растворяли в хлористом метилене и хроматографировали на силикагеле, собирая сильно флуоресцирующую зону комплекса. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе до минимума и продукт осаждали метанолом. Полученный комплекс высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход  $\text{B} = 0.317 \text{ г}$  (0.524 ммоль, 70%).  $^1\text{H}$  ЯМР  $\delta$  (м.д.): 7.28s (1H, *ms*-H); 7.05s (2H, 5-*ms*-H); 2.52s, 2.43s ( $2 \times 6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 2.19s (12H,  $\text{CH}_3$ ); 1.97s (6H,  $\text{CH}_3$ ) ( $\text{CDCl}_3$ , вн. ст. ТМС).

Синтез BODIPY3: вначале получали 4,4'-дибром-3,3',5,5'-тетраметилдипирролилметен-2,2'-гидробромид. К раствору 1.0 г (3.56 ммоль) 3,3',5,5'-тетраметилдипирролилметена-2,2'-гидро-бромид в 20 мл уксусной кислоты при перемешивании прибавляли 0.6 мл (11.64 ммоль) брома. Смесь перемешивали 1 ч, затем отфильтровывали осадок, промывали метанолом, эфиром и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход — 1.1 г (70.4%).  $^1\text{H}$  ЯМР  $\delta$  (м.д.;  $\text{CDCl}_3$ , вн. ст. ТМС): 13.55bs (2H, NH); 7.22s (1H, *ms*-H); 2.69s (6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.40s (6H,  $\text{CH}_3$ ). Борфторидный комплекс получали аналогично описанному выше.

В качестве растворителей использовались неосуханный этанол, циклогексан, 1-пропанол, ацетонитрил, хлороформ, этилацетат, диметилсульфоксид (ДМСО) — все ХЧ.

Измерялись спектры поглощения (спектрометр “СМ2203”, СОЛАР, Беларусь), флуоресценции и фосфоресценции в жидких и замороженных растворах (спектрофлуориметр “Cary Eclipse” с криостатом “Optistat DN”, Oxford Instruments). Квантовые выходы люминесценции определялись методом сравнения со стандартом: Р6Ж для измерения выхода флуоресценции комплексов дипирролилметенов ( $\gamma_{\text{фл}}^{\text{Р6Ж}} = 0.94$  [10]) и комплекс цинка с тетрафенилпорфирином ( $\gamma_{\text{фосф}}^{\text{ZnTPP}}$  (780 нм) = 0.015 [11, 12]) для измерения выхода фосфоресценции.

Лазерные (КПД и  $\lambda_{\text{ген}}$ ), фотохимические (квантовый выход фотопревращений, ресурс работы) и нелинейно-оптические ( $T(I)$  и  $T_0/T_w$ , где  $T_w$  и  $T_0$  — пропускание мощного излучения и линейное пропускание соответственно) характеристики изучались при возбуждении  $2^{\text{ой}}$  ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ,  $E = 120 \text{ мДж/имп}$ ,  $\tau_{\text{имп}} = 15 \text{ нс}$ ) и  $3^{\text{ей}}$  ( $\lambda = 355 \text{ нм}$ ,  $E = 30 \text{ мДж/имп}$ ,  $\tau_{\text{имп}} = 10 \text{ нс}$ ) гармониками Nd:YAG-лазера (LQ129, SOLAR, Беларусь, с вертикальным (355 нм) и горизонтальным (532 нм) направлением колебаний электрического вектора в излучении соответствующей 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  $0.8 \times 0.09 \text{ см}^2$ . Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями OPHIR NOVA II (Израиль) и GENTEC E DUO (Канада) с точностью до 10 мкДж. Спектры генерации измерялись с помощью лазерного спектрометра SOLAR S100 с погрешностью не более 0.5 нм. Ресурс работы, являющийся характеристикой генерационной фотостабильности лазерной среды, измерялся удельной суммарной энергией накачки ( $\text{Дж/см}^3$ ), поглощенной в процессе генерации, в результате чего первоначальный



**Рис. 1.** Структурные формулы и обозначения изученных соединений. а –  $[Zn_2L_2]$ : L=(I):  $R_1=R_2=R_3=R_7=R_9=CH_3$ ,  $R=H$ ; L=(II):  $R_1=R_3=R_7=R_9=CH_3$ ,  $R_2=C_2H_5$ ,  $R=H$ ; L=(III):  $R_1=R_2=R_3=R_9=CH_3$ ,  $R_7=C_2H_5$ ,  $R=H$ ; б – объемное изображение комплекса  $[Zn_2(L)_2]$ , полученное из рентгеноструктурных данных; в –  $(BF_2-3,3',5,5'$ -тетраметил-4,4'-диэтилдипирролилметен-2,2') – BODIPY1;  $(BF_2-meso$ -фенил-3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтилдипирролилметен-2,2') – BODIPY2;  $(BF_2-meso$ -метил-3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтилдипирролилметен-2,2') – PM567; г –  $(BF_2-4,4'$ -дибром-3,3',5,5'-тетраметилдипирролилметен-2,2') – BODIPY3; д –  $(bis[BF_2-(1,2,3,7,9$ -пентаметил-8-ил-дипирролилметен)]трифторметилметан) – *bis*-BODIPY.

**Таблица 1.** Спектрально-люминесцентные ( $C = 10^{-3}$  мМ), генерационные ( $C = 0.5$  мМ,  $W = 25$  МВт/см<sup>2</sup>,  $\lambda_{\text{возб}} = 532$  нм) и фотохимические характеристики BODIPY при возбуждении 2<sup>ой</sup> и 3<sup>ей</sup> гармоникой Nd:YAG-лазера

Соединение, растворитель	$\lambda_{\text{полг}}, \text{нм}$ ( $\epsilon_{\text{макс}}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ( $\lambda_{\text{возб}}, \text{нм}$ )	$\lambda_{\text{ген}}, \text{нм}$ ( $\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$ )	КПД <sub>0</sub> , % ( $\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$ )	$\Phi_{\text{фот}} \times 10^5$ ( $\lambda_{\text{возб}}, \text{нм}$ )	$P_{90}, \text{Дж/см}^3$ ( $\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$ )
BODIPY1, этанол	378(6900) 528(57400)	542	0.66(370) 0.82(480)	560	74	7(532)	500
BODIPY2, этанол	330(10400) 380(7200) 522(43600)	538	0.18(330) 0.83(480)	551	56	260(355) 3.9(532)	1800
PM 567, этанол	370(5000) 518(51700)	533	1(370) 1(480)	558	71	8.4(532)	570
BODIPY3, этанол	380(10000) 528(51000)	540	0.4(370) 0.4(470)			<6(532)	
BODIPY3, ц/г	380 (7700) 538(57600)	544	0.3(370) 0.5(470)				

КПД<sub>0</sub> =  $E_{\text{ген}}/E_{\text{нак}}$  уменьшился до определенной величины: на 10% –  $P_{90}$ , на 20% –  $P_{80}$ . Квантовый выход фотопревращений  $\Phi_{\text{фот}}$  определялся с погрешностью 5% по изменениям стационарных спектров поглощения, измеренных до и после облучения, по методике [13].

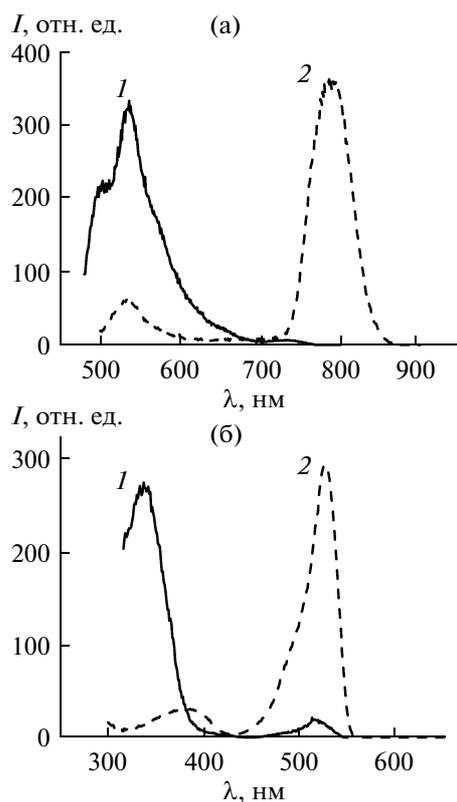
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Спектрально-люминесцентные свойства

Производные BODIPY имеют интенсивное  $S_0-S_1$ -поглощение в области излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера и флуоресцируют с выходом, близким к единице, независимо от растворителя, поэтому используются в качестве активных сред перестраиваемых лазеров. Для этих целей наиболее востребованные, обладающие хорошими флуоресцентными и лазерными характеристиками алкилпроизводные BODIPY (PM567, PM597 и т.п.) синтезируются коммерческими фирмами. Тем не менее, идет активный поиск новых структур BODIPY с отличными характеристиками: в частности, наряду с PM567 изучены синтезированные в данной работе BODIPY1, BODIPY2 и BODIPY3 (рис. 1в). При исследовании спектрально-люминесцентных свойств выявлены особенности в спектрах поглощения BODIPY2 по сравнению с BODIPY1 и PM567 (табл. 1). Наряду с полосой поглощения в ближней УФ-области (370–380 нм), которая принадлежит  $S_0-S_2$ -переходу и присутствует в спектрах других BODIPY, только в BODIPY2 есть полоса с максимумом на 325–332 нм ( $S_0-S_3$ -переход), что связано, как показывают предварительные квантово-химические расчеты, с наличием фенильного заместителя в мезо-положении (рис. 1в). Установ-

лено, что при возбуждении в эту полосу существенно уменьшается квантовый выход флуоресценции BODIPY2 по сравнению с возбуждением в длинноволновой полосе, при этом выходы флуоресценции для BODIPY1, BODIPY3 и PM567 при возбуждении в разные полосы в пределах погрешности не различаются (табл. 1). Поскольку для всех изученных соединений квантовые выходы флуоресценции при возбуждении в длинноволновую полосу близки к единице (табл. 1), это 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, уменьшает квантовый выход флуоресценции в 4–5 раз, что предполагает увеличение вероятности других процессов деградации энергии при таком возбуждении: например, увеличение заселения триплетов и выхода фотопревращений.

На рис. 2а приведены спектры долгоживущего излучения замороженных этанольных растворов BODIPY2 при возбуждении в  $S_0-S_3$ -полосу. Три полосы в этом спектре имеют разные времена жизни: 25 мс (730 нм), 3 мс (670 нм) и 1.3 мс (535 нм). Полоса на 730 нм отнесена к фосфоресценции BODIPY2, полоса, совпадающая с обычной флуоресценцией (535 нм при 77 К), отнесена к замедленной флуоресценции, которая образуется через некий промежуточный продукт, излучающий на 630–670 нм. Его структуру следует изучать дополнительно. Долгоживущее излучение BODIPY2 практически отсутствует при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения, что подтверждается перераспределением интенсивности в спектре возбуждения по сравнению со спектром погло-



**Рис. 2.** а – Спектры долгоживущего излучения замороженных растворов BODIPY2 ( $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм) – 1; BODIPY3 ( $\lambda_{\text{возб}} = 470$  нм) – 2 (интенсивность 2а умножена на 10); б – спектры возбуждения долгоживущего излучения BODIPY2, ( $\lambda_{\text{рег}} = 730$  нм) – 1; BODIPY3 ( $\lambda_{\text{рег}} = 790$  нм) – 2.

нения: максимумы в спектрах совпадают, но интенсивность коротковолновой полосы в спектре возбуждения BODIPY2 существенно выше по сравнению с длинноволновой (рис. 2б, кривая 1), тогда как в спектре поглощения обратная зависимость (табл. 1). Увеличение интенсивности спектра возбуждения долгоживущего излучения в области УФ-полосы поглощения (330 нм) при регистрации в полосе фосфоресценции указывает на увеличение заселения триплетного состояния BODIPY2 при таком возбуждении, что приводит к изменению эффективности других фотопроцессов, в том числе флуоресценции и фотопревращений (табл. 1).

Для BODIPY, в которых отсутствует фенильный цикл в мезо-положении, описанные выше особенности не наблюдаются, квантовые выходы флуоресценции при возбуждении в обе полосы близки к единице, заметного долгоживущего излучения не обнаружено, независимо от возбуждения. Замещение двух этильных группировок “тяжелыми” атомами брома (BODIPY3, рис. 1г), практически не смещая максимумы спектров, заметно уменьшает квантовый выход флуоресцен-

ции при возбуждении в обеих полосах (табл. 1). При этом как в поглощении, так и во флуоресценции проявляется колебательная структура полос, особенно в циклогексане и замороженных растворах. Максимумы в спектры возбуждения люминесценции совпадают с максимумами поглощения (рис. 2б, табл. 1), что свидетельствует о принадлежности всех полос к исходной структуре и отсутствию примесей в растворах. Уменьшение выхода флуоресценции BODIPY3 до 0.4, как в этаноле, так и в циклогексане (табл. 1) происходит из-за роста эффективности интерконверсии за счет эффекта “тяжелого” атома: связь C–Br ( $\nu_{\text{CBr}} = 500\text{--}700$  см<sup>-1</sup>) существенно проявляется в колебательной структуре  $S_0\text{--}S_1$ -полосы. Для замороженных растворов BODIPY3 в недеаэрированном этаноле обнаружена фосфоресценция с максимумом на 790 нм ( $\tau = 3.6$  мс,  $\gamma_{\text{фосф}} = 0.006$ ) и замедленная флуоресценция (ЗФ) в области обычной флуоресценции ( $\lambda_{\text{макс}} = 538$  нм,  $\tau_{\text{ЗФ}} = 0.75$  мс) (рис. 2а). Наличие ЗФ и невысокий выход фосфоресценции свидетельствуют о существовании конкурирующих процессов в дезактивации T-состояния. Необходимо дальнейшее изучение этих процессов, в зависимости от температуры и растворенного газа, открывающее перспективу использования BODIPY3 для получения электролюминесценции и оптических сенсоров на кислород.

Наряду с моноядерными комплексами *p*-элемента типа BODIPY в данной работе изучены биядерные геликаты *p* и *d*-элементов с 3,3'-*bis*(дипирролилметенами) состава *bis*-BODIPY и [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]. Как видно на рис. 1а, 1б, в биядерных геликатах [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] каждый атом металла координирует два *bis*(дипирролилметеновых) лиганда, находящихся в конформации типа “ridge-tile – складчатая плитка”. При этом каждый атом металла координирует четыре атома азота (по два от двух дипирролилметеновых доменов разных лигандов) с геометрией координационного центра в виде искаженного тетраэдра (рис. 1б) [6]. В “псевдоплоских” молекулах BODIPY (рис. 1в) атом бора, наряду с двумя атомами фтора, координирует два пиррольных азота лиганда, при этом атом бора, пиррольные азоты и весь дипирролилметеновый остов практически лежат в одной плоскости [2, 4, 6]. В молекуле *bis*-BODIPY два BODIPY-радикала, соединенные >CHCF<sub>3</sub>-спейсером (рис. 1д), повернуты относительно друг друга на значительный угол, при этом лиганд 3,3'-*bis*(дипирролилметена) сохраняет свою наиболее устойчивую моноспиральную “ridge-tile” конформацию.

Эти структурные различия проявляются в спектрально-люминесцентных свойствах: в отличие от комплексов типа BODIPY, имеющих по одной полосе в видимой и ближней УФ-областях и

**Таблица 2.** Спектрально-люминесцентные свойства биядерных комплексов Zn с 3,3'-бис(дипирролилметенами) и *bis*-BODIPY

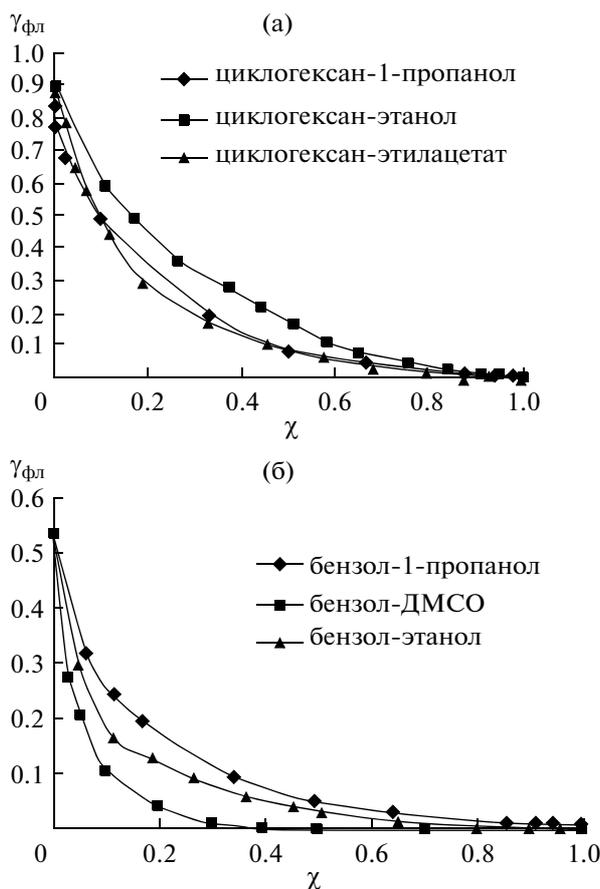
Соединение, растворитель	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$ , (М × см) <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ ( $\lambda_{\text{возб}}$ ), нм	$\Delta\nu_{\text{ст}}$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ( $\lambda_{\text{возб}}$ )
[Zn <sub>2</sub> (I) <sub>2</sub> ] этанол	(S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> )526	277695	542(510)	560	0.0057(500)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub> )476	109220	542(460)		0.0035(470)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub> )370	18723	542(360)		0.0021(350)
[Zn <sub>2</sub> (I) <sub>2</sub> ] циклогексан	(S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> )530	251800	546(450)	550	0.64(470)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub> )478	94600	546(410)		0.43(350)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub> )366	16000	546(350)		
[Zn <sub>2</sub> (II) <sub>2</sub> ] этанол	(S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> )526	306250	544(510)	630	0.0056(500)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub> )478	80114	544(460)		0.017(470)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub> )368	20227	544(360)		0.007(350)
[Zn <sub>2</sub> (II) <sub>2</sub> ] циклогексан	(S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> )530	240000	548(510)	620	0.9(510)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub> )478	92000	548(460)		1(470)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub> )368	13000	548(360)		0.5(350)
[Zn <sub>2</sub> (III) <sub>2</sub> ] этанол	(S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> )524	247925	545(470)	735	0.0047(500)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub> )476	108921	545(350)		0.0056(470)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub> )372	22614			0.0033(350)
[Zn <sub>2</sub> (III) <sub>2</sub> ] циклогексан	(S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> )530	237000	544 (460)	550	0.73(500)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub> )480	94000	544(360)		0.84(470)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub> )368	17000			0.52(350)
<i>bis</i> -BODIPY, этанол	(S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> )537	101000	543(510)	240	0.06(480)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub> )490	36000	544(480)		0.04(355)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub> )380	19000	544(350)		
<i>bis</i> -BODIPY, циклогексан	(S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> )542	78500	546(470)	135	0.97(480)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub> )494	27000	546(350)		1.0(350)
	(S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub> )378	6000			

флуоресцирующих с квантовым выходом, близким к единице, как в неполярных, так и в полярных растворителях [8, 14], *bis*-BODIPY имеет спектральные характеристики, близкие к характеристикам [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], а не классических BODIPY (ср. табл. 1 и 2).

В табл. 2 приведены спектрально-люминесцентные характеристики комплексов [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] и *bis*-BODIPY в неполярном циклогексане и полярном протондонорном этаноле. Из этих результатов следует, что положение спектральных полос поглощения [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] в зависимости от структуры лиганда и растворителя меняется незначительно: в спектре видимого и ближнего УФ-поглощения присутствует 3 полосы.

Аналогичные свойства проявляет биядерный комплекс бора с 3,3'-бис(дипирролилметеном) – *bis*-BODIPY, для которого наблюдается спектр поглощения, подобный спектрам [Zn<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]: полосы поглощения с максимумом в области 537, 490 и

380 нм (табл. 2). Экстинкция полос *bis*-BODIPY в 2–3 раза меньше, чем в спектрах комплексов [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], что связано с двухкратным уменьшением числа хромофорных дипирролилметеновых доменов в молекуле *bis*-BODIPY в сравнении с геликатами [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]. Основной особенностью биядерных геликатов [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] и *bis*-BODIPY является существенное изменение флуоресцентной способности в зависимости от полярности растворителя. Выход флуоресценции *bis*-BODIPY в этаноле в 20 раз меньше, чем в циклогексане, для комплексов [Zn<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] это соотношение ~150–250. Причины таких различий не связаны с изменением вероятности интерконверсии, поскольку в [15] показано, что выход триплетов для [Zn<sub>2</sub>(II)<sub>2</sub>] в этаноле и циклогексане в пределах погрешности не различается и равен 0.4 ± 10%. Мы связываем эти причины с различием специфических взаимодействий в супрамолекулярных системах, образованных сольватированными комплексами, и перестрой-



**Рис. 3.** Зависимость квантовых выходов флуоресценции  $[Zn_2(I)_2]$  в бинарном растворителе на основе циклогексана (а) и бензола (б) от мольной доли ( $\chi$ ) полярного растворителя.

кой сложных сольватных оболочек в возбужденном состоянии. Эти изменения проанализированы ниже с обсуждением возможности практического использования изученных комплексов для создания оптических устройств.

#### Температурная зависимость выхода флуоресценции биядерных комплексов

Следует отметить, что плохо флуоресцируют не только этанольные растворы изученных биядерных комплексов, но и растворы в других спиртах и полярных растворителях: 1-пропанол, ДМФА, ацетонитриле и т.д. [16, 17].

Изучение флуоресцентных характеристик в двухкомпонентных растворах, состоящих из полярной и неполярной компонент, показало, что зависимость квантового выхода от мольной доли полярного растворителя в смеси нелинейна (рис. 3). Основные изменения наблюдаются при малых добавках: 0.1–0.15 мольных долей, что характерно

для специфических взаимодействий в сольватной оболочке возбужденного флуорофора [18, 19].

Полярность растворителя, как правило, обусловлена наличием в его молекуле групп с гетероатомами (O, N, S и др.), и молекулы таких растворителей в большей или меньшей степени проявляют свойства электронодонорных лигандов, способных координироваться ионами металлов [20, 21]. Из анализа данных [22–24] по составу и термоустойчивости кристаллосольватов дипирролилметанатов  $[Zn(dpm)_2(Solv)_2]$  (dpm – анион дипирролилметана, Solv – ДМФА, пиридин, спирты) следует, что в полярных (электроно- и протондонорных) растворителях при возбуждении изменяется конкуренция между координационными и специфическими взаимодействиями Zn–Solv и Zn–L, что приводит к существенной перестройке 1<sup>ой</sup> сольватной сферы комплексов, стимулирующей безызлучательные переходы. Замораживание растворов должно привести к уменьшению возможных перегруппировок, т.е. уменьшению безызлучательных процессов.

В связи с этим наряду с жидкими растворами комплексов  $[Zn_2(II)_2]$  и *bis*-BODIPY были изучены их спектры флуоресценции в зависимости от температуры растворов. Получено, что в замороженном инертном циклогексане (77 К) флуоресценция всех комплексов имеет примерно такую же интенсивность, что и при комнатной температуре, подвергаясь незначительному коротковолновому сдвигу на 5–7 нм. По мере охлаждения этанольных растворов от 298 до 77 К, наряду с аналогичным сдвигом максимума излучения, интенсивность флуоресценции увеличивается в 20 (*bis*-BODIPY) и 250 ( $[Zn_2(II)_2]$ ) раз по сравнению с жидкими растворами (298 К). При этом зависимость  $I(T)$  приобретает S-образный вид (рис. 4), характерный для спектроскопических параметров при специфических взаимодействиях [10, 18, 19].

Таким образом, существенное различие эффективности флуоресценции координационных комплексов *bis*(дипирролилметанов) в этаноле и циклогексане обусловлено способностью “специфических” растворителей “проникать” в координационную сферу комплекса, конкурируя с координационными взаимодействиями металл–лиганд, и участвовать в перестройке сольватной оболочки, в то время как неполярные предельные углеводороды сольватируют комплексы только в дальней сфере за счет универсальных более слабых взаимодействий [18].

Эффект температурной зависимости выхода флуоресценции этанольных растворов изученных комплексов (рис. 4) может быть использован при разработке оптических датчиков для определения температуры в интервале 200–80 К. Создание оптических датчиков на температуру в этом интер-

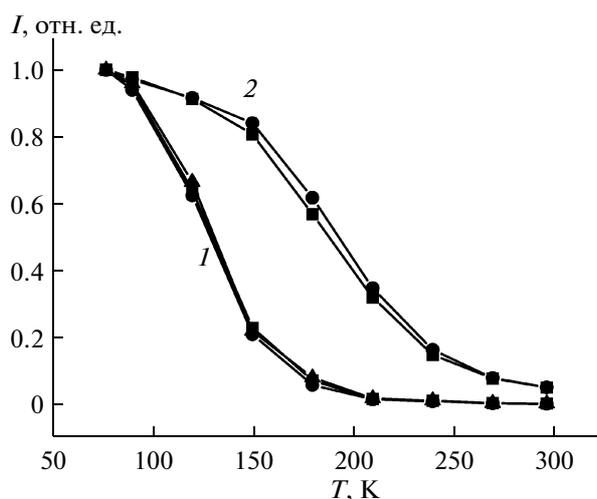


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции от температуры раствора в этаноле для  $[Zn_2(II)_2]$  – 1, bis-BODIPY – 2.  $\lambda_B = 370$  (■), 470 (●) и 500 нм (▲).

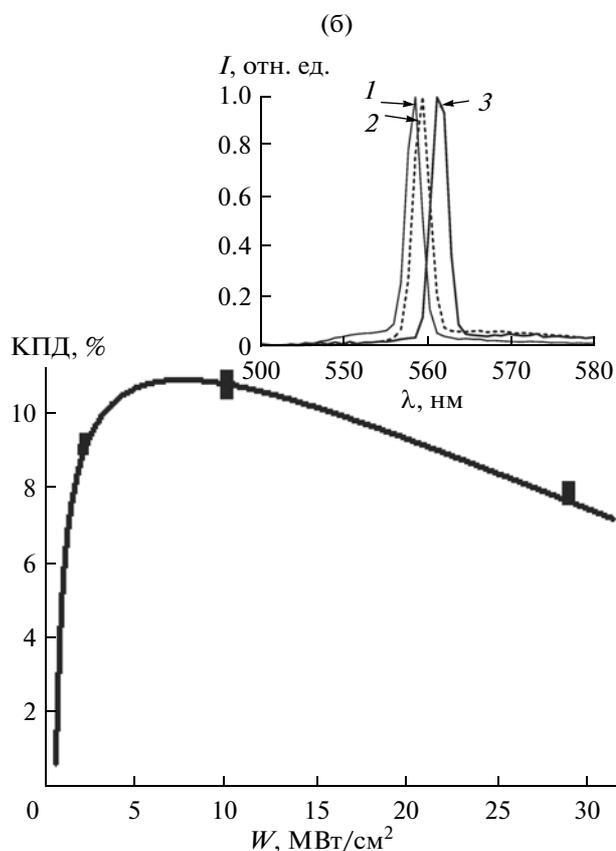
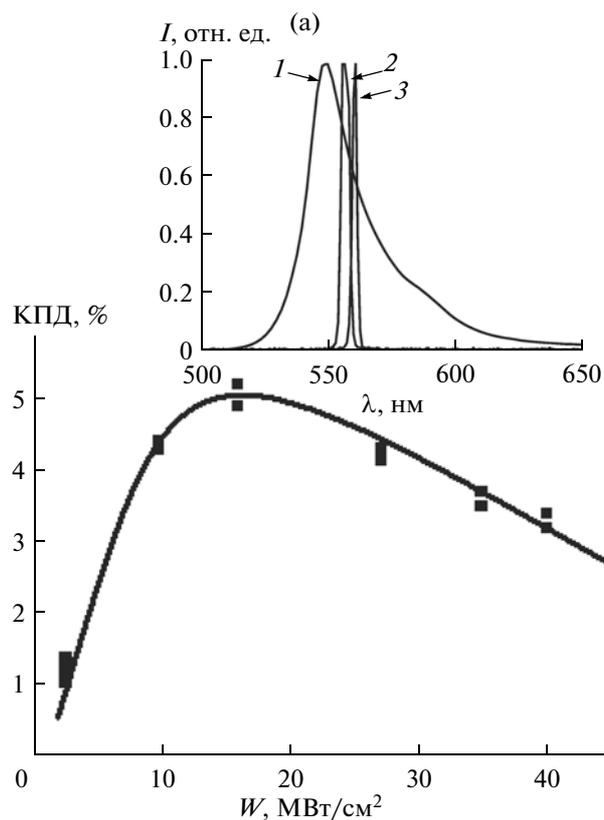
вале актуально, например, в приборостроении при разработке криостатов.

Кроме этого, существенное уменьшение выхода флуоресценции жидких растворов изученных биядерных комплексов дипирролилметенов (в 20 и 160 раз) может быть использовано при оценке типа жидкого растворителя (нейтральный или специфический), а кривые, приведенные на рис. 3, позволяют определить соотношение концентраций различных растворителей в бинарных смесях.

#### Генерационные характеристики и фотостабильность

Растворы  $[Zn_2L_2]$  в циклогексане, где квантовые выходы флуоресценции при возбуждении в  $S_0-S_1$ - и  $S_0-S_2$ -полосах близки к единице (табл. 2), были изучены на предмет использования их в качестве лазерно-активных сред под накачку 2<sup>й</sup> гармоникой Nd:YAG-лазера. На рис. 5 приведена зависимость КПД от интенсивности накачки для комплексов  $[Zn_2L_2]$ ; видно, что пороги генерации низкие:  $<1$  МВт/см<sup>2</sup>, при этом существует достаточно узкая область оптимальных накачек. Спектры генерации смещаются в длинноволновую область на 4–5 нм при увеличении

Рис. 5. Зависимость КПД генерации от плотности мощности накачки ( $\lambda_{нак} = 532$  нм): а –  $[Zn_2(II)_2]$  ( $C = 0.1$  мМ) в циклогексане; на вставке – нормированные спектры флуоресценции  $[Zn_2(I)_2]$  – 1 и генерации – 2 (0.1 мМ), 3 (0.2 мМ) в циклогексане; б –  $[Zn_2(II)_2]$  (0.2 мМ в циклогексане; на вставке – спектры генерации  $[Zn_2(II)_2]$  в зависимости от  $W_{нак}$ : 10 МВт/см<sup>2</sup> – 1; 20 МВт/см<sup>2</sup> – 2; 45 МВт/см<sup>2</sup> – 3.



**Таблица 3.** Генерационные, фотохимические и ресурсные характеристики лазерных сред на основе комплексов  $[Zn_2L_2]$  и *bis*-BODIPY в циклогексане, \* – в этаноле

Соединение	Концентрация, мМ	$W_{\text{нак}}$ , МВт/см <sup>2</sup>	КПД, %	$\lambda_{\text{ген}}$ , нм	$\Phi_{\text{фот}}(\times 10^5) \pm \pm 10\%$	$P_{80}$ , Дж/мл
$\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм						
$[Zn_2(I)_2]$	0.1	15	3.4	557	2	33
$[Zn_2(I)_2]$	0.2	15	6.9	561	23	75
$[Zn_2(II)_2]$	0.1	15	5.1	557	4	43
$[Zn_2(II)_2]$	0.2	25	11	560	9	120
$[Zn_2(III)_2]$	0.1	15	3.3	555	2	60
$[Zn_2(III)_2]$	0.2	10	10	561	7.3	80
<i>bis</i> -BODIPY	0.25	12	14	567		
<i>bis</i> -BODIPY	0.1	25		Нет ген	0.26	
<i>bis</i> -BODIPY*	0.1	25		Нет ген	0.035	
$\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм						
<i>bis</i> -BODIPY	0.25	15	0.5		96	
<i>bis</i> -BODIPY	0.25	25	1	565		
<i>bis</i> -BODIPY*	0.03	15	–	Нет ген	12.5	
<i>bis</i> -BODIPY*	0.25	15	–	Нет ген	47	
$[Zn_2(II)_2]^*$	0.05	60	–	Нет ген	300	

концентрации (рис. 5а, вставка), что обусловлено изменением реабсорбции из-за малых стоксовых сдвигов (табл. 2). При увеличении интенсивности накачки  $>10$ – $15$  МВт/см<sup>2</sup> КПД падает, спектры смещаются в длинноволновую область (рис. 5б, вставка), что связано с уменьшением инверсной населенности из-за поглощения излучения не только из основного состояния комплексов, но и из возбужденного. Меньший КПД получен для  $[Zn_2(I)_2]$ -комплекса, который имеет самый низкий выход флуоресценции, наибольший КПД = 11% получен для  $[Zn_2(II)_2]$ -комплекса с  $\gamma_{\text{фл}} = 1$  (табл. 2).

Одной из главных характеристик лазерно-активных сред, наряду с эффективностью, является генерационная фотостабильность, измеряемая ресурсом работы. В табл. 3 приведены генерационные, фотохимические и ресурсные характеристики комплексов с цинком, из которых следует, что ресурс работы лазерных сред на основе изученных комплексов цинка с дипирролилметенами в циклогексане в большинстве случаев выше, чем на основе Р6Ж, генерирующего в этой же области спектра ( $P_{80}^{\text{Р6Ж}}(0.2 \text{ мМ}) = 70$  Дж/мл). Квантовый выход фотопревращений биядерных комплексов цинка(II) в циклогексане зависит от структуры лиганда, но более существенно увеличивается с ростом концентрации для каждого соединения (табл. 3). Это указывает на возможность образования фотопродукта в циклогексане за счет ассоциации комплексов в возбужденном со-

стоянии, которая проявляется перераспределением в спектре наведенного поглощения через 40 нс после начала импульса возбуждения, отсутствующим в этанольных растворах [15]. При этом более склонным к такой ассоциации является комплекс  $[Zn_2(I)_2]$ , выход фотопревращений которого при увеличении концентрации в 2 раза возрастает на порядок. Отсутствие корреляции квантового выхода фотопревращений и ресурса работы лазерных сред на основе комплексов  $[Zn_2(L)_2]$  указывает на перекрывание спектра образующихся фотопродуктов с областью излучения комплексов, как показано в [13], и согласуется с результатами [16].

Биядерные комплексы *bis*-BODIPY в циклогексане тоже генерируют вынужденное излучение не только при возбуждении в длинноволновой полосе, где КПД не ниже, чем для комплексов с Zn, но и при возбуждении 3 гармоникой Nd:YAG-лазера (355 нм) (табл. 3). При этом следует обратить внимание на меньший выход фотопревращений в комплексах, содержащих бор и фтор. Эффективность фотопревращений *bis*-BODIPY и  $[Zn_2L_2]$  в циклогексане выше, чем в этаноле, что обусловлено конкуренцией безызлучательной дезактивации возбужденных состояний биядерных комплексов в жидком этаноле.

Несмотря на невысокие эффективности лазерных сред на основе изученных комплексов, следует отметить низкий порог, принципиальную возможность получения генерации вынужденного излучения новыми комплексными соединени-

ями неплоского строения и достаточно хорошую стабильность к воздействию мощного излучения накачки (табл. 3). Необходимо дальнейшее изучение механизма фотопревращений таких комплексов в циклогексане для повышения ресурса работы лазерных сред.

Число публикаций, посвященных синтезу, изучению и использованию BODIPY в оптических устройствах, возрастает [2–4]. При этом основное применение BODIPY в качестве оптического устройства на данном этапе связано с созданием лазерно-активных сред на основе красителей, где используются разные алкилзамещенные BODIPY (PM567, PM597 и т.п.), для которых обсуждается связь характеристик со структурой и оптимальные условия возбуждения [8, 9, 25, 26]. В табл. 1 приведены полученные в одинаковых условиях возбуждения спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики коммерческого соединения PM567 и комплексов BODIPY1 и BODIPY2, синтезированных в данной работе. Сравнение лазерных сред в одинаковых условиях возбуждения очень важно, поскольку длина волны, направление вектора и степень поляризации, плотность мощности возбуждающего излучения, концентрация соединений, технические характеристики резонатора и т.д. существенно влияют на генерационные характеристики растворов. Влияние каждого параметра для разных соединений многогранно, неоднозначно и дискуссионно [9, 13, 25, 27].

Из табл. 1 следует, что BODIPY1 и BODIPY2 не уступают по эффективности и превосходят по ресурсу работы коммерческий краситель PM567, что качественно согласуется с результатами авторов [25, 26], приведенными для PM567 и BODIPY2. Более высокие значения КПД генерации, полученные в нашей работе: 71% для PM567 и 56% для BODIPY2, по сравнению с 47 и 38% соответственно, приведенными для этих соединений в [26], связаны с влиянием условий возбуждения. Во-первых, использовались разные энергии возбуждения: 6 мДж/имп в [26] и 25 мДж/имп в нашей работе, во-вторых: частотный режим работы (10 Гц) в [26] и моноимпульсный режим в нашей работе. Кроме того, в нашем случае для возбуждения использовано горизонтально поляризованное излучение, а в [26] этот параметр не сообщается.

Из результатов табл. 1 следует, что наиболее устойчивым к мощному излучению 2<sup>ой</sup> гармоники неодимового лазера, как по молекулярной, так и по генерационной фотостабильности, является BODIPY2, растворенный в этаноле. Спектральные изменения в процессе облучения, показывают, что поглощение образующихся фотопродуктов в BODIPY не попадает в область излучения этих соединений. Это обуславливает более высо-

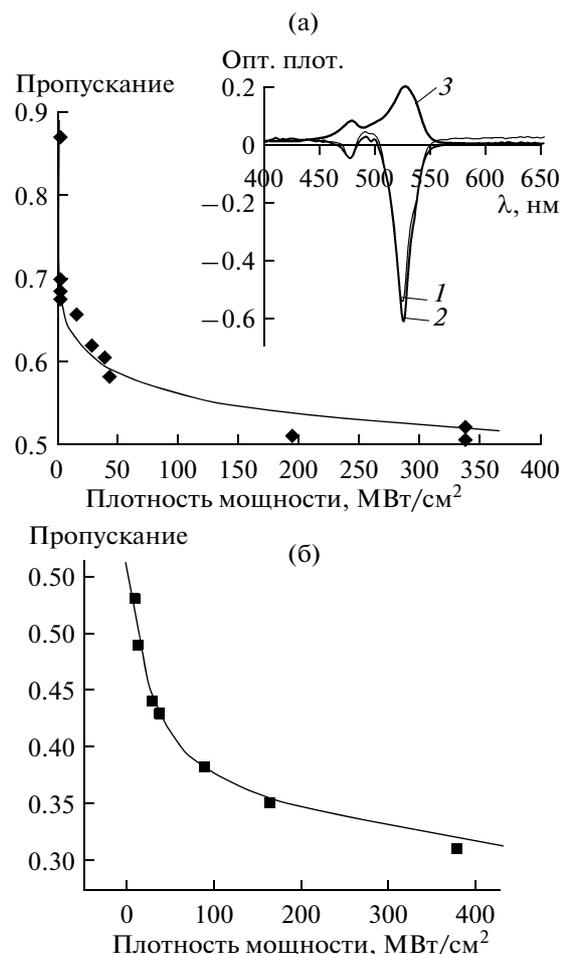


Рис. 6. Пропускание растворами: а –  $[Zn_2(II)_2]$ , б – *bis*-BODIPY в этаноле излучения 3<sup>й</sup> гармоники Nd:YAG-лазера (355 нм) в зависимости от его плотности мощности; на вставке – спектры короткоживущего (наведенного) поглощения при возбуждении излучением 3<sup>й</sup> гармоники – 1 ( $W_{возб} = 25$  МВт/см<sup>2</sup>), 2 ( $W_{возб} = 50$  МВт/см<sup>2</sup>) и стационарного поглощения – 3 раствора  $[Zn_2(II)_2]$  в этаноле.

кий ресурс активных сред на их основе по сравнению с биядерными комплексами, кумаринами и родаминами, где такие фотопродукты обнаружены [13, 15]. Следует отметить, что остается невыясненной роль атомов фтора, как на связи В–F, так и в спейсере  $>CHCF_3$ , в высокой фотостабильности BODIPY и *bis*-BODIPY. Необходимо дальнейшие исследования, чтобы выявить роль этих заместителей в фотопревращениях BODIPY.

#### Ослабление мощного импульсного излучения

Поскольку этанольные растворы комплексов  $[Zn_2L_2]$  и *bis*-BODIPY излучают слабо (табл. 2), для них изучена зависимость пропускания излучения 3<sup>й</sup> гармоники неодимового лазера от плотности мощности этого излучения (рис. 6). Из этого ри-

сунка видно, что при увеличении интенсивности падающего излучения на 355 нм наблюдается уменьшение пропускания, т.е. существенное ограничение мощного излучения:  $T_0/T_w = 1.8$  при  $350 \text{ МВт/см}^2$  для обоих комплексов по механизму “обратного насыщенного поглощения”. Поскольку максимум наведенного поглощения наблюдается в области 480–500 нм (рис. 6а, вставка), следует ожидать, что ограничение мощного импульсного излучения будет эффективно не только на длине волны 355 нм, но и в области 480–500 нм за счет более интенсивного наведенного поглощения из возбужденных состояний по сравнению со стационарным.

Как отмечено выше, фотостабильность биядерных комплексов в этаноле достаточно высокая (табл. 3), что важно при создании ограничителей мощного импульсного излучения этанольными растворами таких комплексов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение фотопрцессов в комплексах олигопирролов показало, что, как строение комплекса, так и его взаимодействие с растворителем оказывают существенное влияние на фотонику координационных соединений, которые можно рассматривать в качестве супрамолекулярных структур, образованных, с одной стороны, за счет ковалентных взаимодействия органического лиганда с *p*- или *d*-элементом, с другой стороны – за счет квазихимического взаимодействия специфически сольватирующих растворителей с координационными центрами. Изучение связи фотоники комплексов олигопирролов со строением такой “супермолекулы” позволяет рекомендовать определенные структуры для создания конкретных оптических устройств.

Изученные биядерные комплексы олигопирролов в неполярных (нейтральных) растворителях являются отличными люминофорами и могут быть использованы для создания флуоресцентных меток, маркеров, а также низкопороговых активных сред перестраиваемых лазеров. Наиболее эффективными лазерными средами с высоким ресурсом работы являются производные ВОДИРУ. Необходимо дальнейшее изучение механизма фотопревращений комплексов такого типа для создания лазерных сред с повышенным ресурсом.

На основе установленной зависимости выхода флуоресценции от температуры биядерные комплексы дипирролилметенов как с цинком(II), так и с бором(III) в этаноле, могут быть использованы при изучении возможности разработки оптических датчиков на температуру в интервале 200–77 К, который пока не освоен для таких датчиков. Ослабление мощного импульсного излучения в

УФ- (355 нм) и видимой (480–500 нм) области вследствие превышения эффективности поглощения из возбужденных состояний над стационарным можно использовать при создании оптических лимитеров на эти области спектра.

Обнаружено долгоживущее излучение, включающее спектры фосфоресценции и замедленной флуоресценции ряда комплексов в замороженных растворах. Введение тяжелых атомов в структуру ВОДИРУ (Br, I, Yb и т.п.) перспективно при изучении сред, способных к электролюминесценции, а также для создания оптических сенсоров на кислород.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-02-90008Бел\_а, президента РФ: НШ-512.2012.2 и ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России в 2009–2013 г.” (ГК № 07.514.11.4057).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X.D., Chen H.X., Zhao X., Chen X., Wang X.R. // Trends in Analyt. Chem. 2010. V. 29. № 4. P. 319.
2. Lim S.H., Thiverge C., Nowak-Sliwinska P., Han J., van den Berg H., Wagnieres G., Burgess K., Lee H.B. // J. Med. Chem. 2010. V. 53. P. 2865.
3. Shankarling G.S., Jarag K.L. // RESONANCE. 2010. September. P. 804.
4. Benstead M., Mehl G.H., Boyle R.W. // Tetrahedron. 2011. doi: 1016/j.tet.2011.03.028.
5. Evans R.C., Douglas P., Winscom Ch.J. // Coordination Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 2093.
6. Berezin M.B., Antina E.V., Dudina N.A., Bushmarinov I.S., Antipin M.Y., Antina L.A., Guseva G.B. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 168.
7. Антина Е.В., Березин М.Б., Дудина Н.А. Семейкин А.С., Ютанова С.Л. // Журн. орган. хим. 2010. Т. 80. № 6. С. 1046.
8. Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J., Sastre R. // App. Phys. 2000. V. B70. P. 367.
9. Costela A., Garcia-Moreno I., Serdan L., Martin V., Garcia O., Sastre R. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 4.
10. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
11. Tsvirko M., Stelmakh G., Pyatosin V., Solovyov K., Kachura T., Piskarskas A., Gadonas R. // Chem. Phys. 1986. V. 106. P. 467.
12. Пятосин В.Е., Цвирко М.П. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 2. С. 379.
13. 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.
14. Аксенова Ю.В., Кузнецова Р.Т., Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Тельминов Е.Н., Ютанова С.Л., Антина Е.В., Павич Т.А., Арабей С.М., Соловьев К.Н. // Изв. вузов. Физика. 2010. № 9/3. С. 183.
15. Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Сикорская О.О., Лапин И.Н., Светличный В.А., Антина Л.А., Гусева Г.Б. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 2. С. 122.

16. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Сикорская О.О., Ермолина Е.Г., Антина Л.А., Гусева Г.Б. // *Опт. и спектр.* 2011. Т. 110. № 3. С. 467.
17. Дудина Н.А. // Влияние молекулярного строения 3,3'-бис(дипирролилметенов) на их физико-химические свойства в растворах и твердой фазе. Автореф. дис ... канд. хим. наук. Иваново, 2011.
18. *Lakowicz J. Principles of Fluorescence Spectroscopy.* Kluwer Academ, 1999. P. 194.
19. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. М.: МГУ, 1987.
20. *Gutman V. Chemische Function Slehre.* Wien: N.Y., 1971.
21. *Gutman V. // Electrochimica Acta.* 1976. V. 21. № 9. P. 661.
22. Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И., Березин М.Б. // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 5. С. 837.
23. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
24. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова Думка, 1985.
25. *Ray A., Kundu S., Sasikumar S., Rao C., Mula S., Sinha S., Dasgupta K. // Appl. Phys. B.* 2007. V. 87. P. 483.
26. *Mula S., Ray A., Banerjee M., Chaudhuri T., Dasgupta K., Chattopadhyay S. // Org. Chem.* 2008. V. 73. № 6. P. 2141.
27. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Лазеры на основе сложных органических соединений. М.: МГУ, 1992.