

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Национальный исследовательский Томский государственный университет  
Томский государственный архитектурно-строительный университет  
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

## **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК**

Сборник научных трудов  
XII Международной конференция студентов и молодых ученых

**21–24 апреля 2015 г.**

## **PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT**

XII International Conference of students and young scientists

**21–24 April, 2015**

Томск 2015

УДК 50(063)  
ББК 20л0  
П27

**Перспективы развития фундаментальных наук** [Электронный П27 ресурс] : сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 21–24 апреля 2015 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 1556 с.

ISBN 978-5-4387-0560-4

Сборник содержит труды участников XII Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов и молодых ученых, представленные на секциях «Физика», «Химия», «Математика», «Биология и медицина», «Наноматериалы и нанотехнологии», «Технология», «Конкурс архитектурных работ», «IT-технологии и электроника».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых, преподавателей в области естественных наук и высшей математики.

**УДК 50(063)**  
**ББК 20л0**

*Редакционная коллегия*

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент ТПУ.  
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент ТПУ.  
С.А. Поробова, инженер ТГАСУ.

**ISBN 978-5-4387-0560-4**

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ,  
электронный текст, 2015

**ИЗУЧЕНИЕ ФОТОНИКИ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНОВ ЦИНКА(II) И БОРА(III)**Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Р.Т. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [juliva1711@rambler.ru](mailto:juliva1711@rambler.ru)**RESEARCHING PHOTONICS OF ZINC(II) AND BORON(III) DIPYRRINS COMPLEXES**Iu.V. Aksenova, D.E. Bashkirtsev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.T. Kuznetsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [juliva1711@rambler.ru](mailto:juliva1711@rambler.ru)

**Annotation.** *To date, the study of complexes of dipyrrens with different structure is one of the most successful developing areas of modern chemistry. The most perspective members of this family are boron fluorinated complexes of dipyrrens (BODIPY). Depending on the structure of the ligand and a solvent, they have optimal characteristics for the fluorophores (high fluorescence quantum yield, a good photostability). This fact allows speaking about promising application of these phosphors as effective laser dyes, probes, markers, sensors. Furthermore, dipyrrens can form stable complexes with ions of d-elements, such as Zn(II). In comparison with BODIPY, advantage complexes of d-metals with dipyrrens is easy to "self-assembly" in the "soft" conditions on complexing ions in solutions and in biological systems, as well as high sensitivity spectral-luminescence characteristics to changes in the structure of the chromophore and the nature of the solvent, which makes them very promising to fluorescent probes. To successfully apply dipyrrens complexes and creation of various optical devices based on them must be systematic study of photochemical and photophysical properties and the establishment of their relationship from the structural features of the complexes. Therefore, the purpose of the work is to study the spectral-luminescent, lasing, sensory properties of different complexes of dipyrrens, the optimal combination of which will indicate the direction of the most effective use of these dyes. In the study of photophysical and photochemical properties of a number of complexes of dipyrrens found that the introduction of various substituents in the dye structure significantly affects on photonics of phosphors. The results obtained lasing and photochemical properties point to the possibility of creation stimulated emission with high efficiency. This means that it is possible to create an active medium on the basis of complexes of dipyrrens.*

Дипиррины – простейшие представители хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой. Их устойчивые ковалентные комплексы с катионами *p*-, *d*- и *f*-элементов обладают интенсивными хромофорными свойствами в видимой области спектра. Наиболее перспективные представители данного семейства это борфторидные комплексы дипирринов (BODIPY). В зависимости от структуры лиганда и растворителя они обладают нужными для флуорофоров характеристиками (высокий квантовый выход флуоресценции, высокая стабильность при облучении). В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов *d*-металлов с дипирринами, в частности комплексов Zn(II), является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры хромофора и свойств среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами. Кроме того, дипирриновые красители успешно зарекомендовали себя в качестве лазерных красителей на зеленую область спектра. Металлокомплексы

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

дипиринов также находят свое применение в биологических системах. Так комплексы цинка и меди используются в качестве ДНК интеркаляторов, данные соединения ингибируют репликацию ДНК в быстрорастущих раковых клетках [1]. На сегодняшний день продолжается активный поиск новых, более эффективных соединений этого ряда для создания на их основе материалов для лазерных сред, флуоресцентных зондов, маркеров, сенсоров. Систематическое изучение фотохимических и фотофизических свойств различных дипиринов позволит выявить наиболее перспективные комплексы для успешного практического применения в различных оптических устройствах.

Объектами данного исследования являлись координационные соединения бора (III) и цинка (II) с дипириновыми лигандами различного строения (рис. 1). Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН [2] с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии.

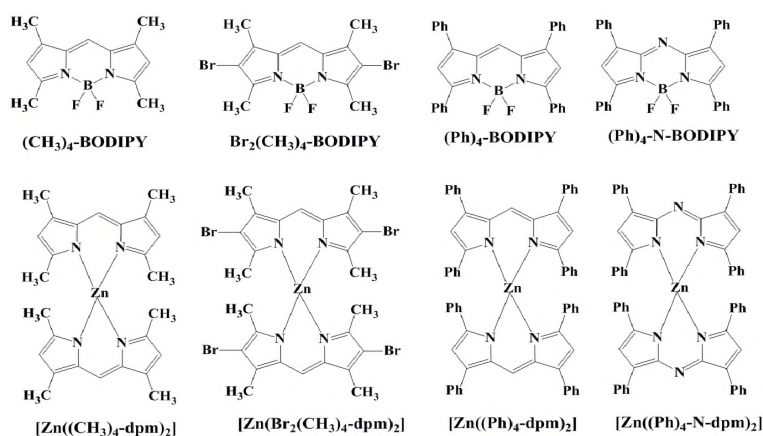


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных комплексов

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Интенсивность фосфоресценции, квантовые выходы и время жизни регистрировались при 77 K в этаноле с помощью спектрометра Cary Eclipse (Varian) и криостата Cryostat DN (Oxford Instruments). Генерационных характеристики изучены при возбуждении третьей ( $\lambda_{\text{ген}} = 355$  нм) гармоникой Nd:YAG-лазера. Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями OPHIR NOVA II (Израиль) и GENTEC E DUO (Канада).

Согласно экспериментальным данным, борфторидные комплексы дипирролилметенов характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения в области 504-650 нм, отвечающими электронному переходу  $S_0-S_1$ , и излучения ( $S_1-S_0$ ) в области 545-675 нм (Таблица 1). Введение атомов галогенов слабо влияет на положение максимумов  $S_0-S_1$  и  $S_1-S_0$  переходов, хотя приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции. Введение фенильных заместителей и атома азота в структуру BODIPY приводит к общему батохромному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов в результате изменения размера и свойств  $\pi$ -системы. Двукратное увеличение числа хромофорных лигандов в дипириновых комплексах цинка (II) приводит к увеличению коэффициентов экстинкции по сравнению с BODIPY, содержащих один dpm-лиганд. Квантовые выходы флуоресценции дипиринов цинка показывают меньшие значения по сравнению с соответствующими BODIPY. Несмотря на близость структуры комплексов, выходы флуоресценции различаются на порядки. Этот факт связан с тем, что при замене комплексообразователя – бора на цинк – происходит повышение

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции [3].

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики изученных комплексов

Соединение в этаноле	$\lambda_{\text{погл}}$ нм	$\epsilon$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл}}$ нм	$\phi_{\text{фл}}$ ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм)	$\lambda_{\text{фосф}}$ нм, 77К ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм)
$(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$	504	84000	514	0.8 (440)	-
$[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$	485	146200	491	0.008 (460)	740+820 (460)
$\text{Br}_2\text{-BODIPY}$	528	68700	545	0.4 (485)	795 (470)
$[\text{Zn}(\text{Br}_2\text{-dpm})_2]$	501	106000	526	0.004 (465)	744 (475)
$\text{Ph}_4\text{-BODIPY}$	566	78200	598	0.9 (520)	-
$[\text{Zn}(\text{Ph}_4\text{-dpm})_2]$	525	297000	602	0.05 (570)	600+830 (560)
$\text{Ph}_4\text{-N-BODIPY}$	646	78500	675	0.2 (600)	680+740 (640)
$[\text{Zn}(\text{Ph}_4\text{-N-dpm})_2]$	588	431000	-	-	765+810 (650)

Соединения  $(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$  и  $\text{Ph}_4\text{-BODIPY}$  имеют интенсивную флуоресценцию, что позволило получить генерацию вынужденного излучения при накачке третьей гармоникой Nd-YAG-лазера (355 нм). Другие представленные дипирриновые комплексы демонстрируют низкую эффективность флуоресценции. При изучении замороженных этанольных растворов (77 К) выявлено наличие фосфоресценции. Таким образом, полученные результаты указывают на возможность использования BODIPY-комплексов в качестве активных лазерных сред. Наличие долгоживущего излучения дипирриновых комплексов позволяет рекомендовать их для изучения взаимодействия с  $\text{O}_2$  с целью создания сенсоров на кислород, а также возможности получения электрофосфоресценции для создания светоизлучающих устройств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-90011-Бел\_а) и гранта Президента РФ НШ-1305.2014.2.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loudget A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – P. 4891–4932.
2. Berezin M.B., Antina E. V., Vyugin A. I., Semeikin A.S., Yutanova S. L. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl) - (1,2,3,7,8-pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl) methane and bis(1,2,3,7,9-Pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides // High Energy Chemistry. – 2015. – Vol. 49. – P. 16–23.
3. Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Baskirtsev D.E., Prokopenko A.A., Telminov E.N., Mayer G.V., Dudina E.V., Antina E.V., Nikonova A.Yu., Berezin M.B., Semeikin A.S. Photonics of zinc(II) and boron(III) chelates with methyl- and phenyl-substituted dipyrromethenes and azadipyrromethenes // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – Vol. 82. – P. 1287–1292.