

УДК 535.37; 539.19

Ю.В. АКСЕНОВА\*, П.Т. КУЗНЕЦОВА\*, Л.Г. САМСОНОВА\*, Т.Н. КОПЫЛОВА\*, Г.В. МАЙЕР\*, Е.Н. ТЕЛЬМИНОВ\*,  
С.И. ЮТАНОВА\*\*, Е.В. АНТИНА \*\*, Н.А. ЗУЛИНА\*, Т.А. ПАВИЧ\*\*\*\*\*, С.М. АРАБЕЙ\*\*\*\*, К.Н. СОЛОВЬЕВ\*\*\*\*\*

### ФОТОПРОЦЕССЫ В ЛАЗЕРНЫХ КРАСИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ<sup>1</sup>

Исследованы генерационные свойства и фотоника (квантовые выходы люминесценции, фотопревращений, радиационные константы, времена жизни) лазерных красителей: борфторидных комплексов дипирролилметенов (BODIPY) в зависимости от особенностей сольватной оболочки. Установлено, что эффективность излучения зависит от длины волны возбуждения, коррелирует с выходом фотопревращений и стоксовым сдвигом. Введение фенильного цикла в мезоположение алкилзамещенного BODIPY не уменьшает эффективности излучения, что наблюдается для незамещенных аналогов. Обсуждаются возможности применений.

**Ключевые слова:** лазерные красители, фотопревращения, стоксовый сдвиг, эффективность излучения.

Координационные комплексы BF<sub>2</sub>-производных дипирролилметенов применяются в качестве активных сред жидкостных и твердотельных перестраиваемых лазеров, оптических маркеров в биохимии и медицине. Для целенаправленного выбора соединений оптимальной структуры для конкретных задач необходимы знания о связи спектроскопических свойств со структурой молекул и влиянием на них растворителя. В данной работе изучается связь спектрально-люминесцентных, генерационных и фотохимических свойств разных дипирролилметенов с особенностями молекулярной структуры хромофора и природой растворителя в жидком и твердом состоянии.

На рис. 1 приведены структуры изученных соединений. Синтез соединений проведен по методике, описанной в [1]. Состав и структура подтверждены данными ПМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Растворителями выбраны: циклогексан, хлороформ, этилацетат, диметилсульфоксид, этанол, ацетонитрил, (все марки ХЧ). Твердотельные силикатные матрицы, окрашенные борфторидными комплексами, синтезированы золь-гель-методом на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), красители вводились из этанольных растворов после гидролиза на стадии поликонденсации. Спектрально-люминесцентные характеристики и квантовые выходы флуоресценции измерялись на спектрометре CM2203 (SOLAR) по стандартным методикам. На основании спектральных данных оценены радиационные константы и времена жизни. Долгоживущее излучение и времена его жизни в миллисекундном диапазоне измерялось на спектрофлуориметре Cary Eclipse с криостатом «Optistat DN» (Oxford). Генерационные и фотохимические характеристики измерялось с помощью второй и третьей гармоник Nd:YAG-лазера (SOLAR LQ529B) с лазерным спектрометром (SOLAR) и измерителями оптической энергии Gentec ED 100A и ИМО-2Н. Квантовые выходы фотопревращений при лазерном возбуждении с погрешностью 10 % определялись по методике, разработанной авторами.

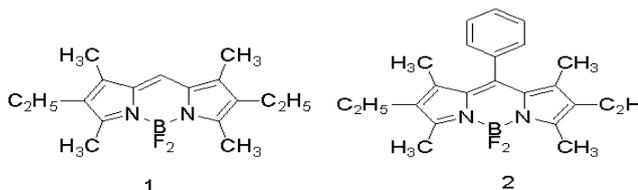


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения исследуемых соединений: 1 – BODIPY 1; 2 – BODIPY 2

### Результаты и их обсуждение

Введение фенильного цикла в мезоположение, а также использование разных растворителей мало влияют на спектроскопические характеристики: S<sub>0</sub>–S<sub>1</sub>-полоса поглощения находится в интервале 522 – 532 нм, а флуоресценция – 538–548 нм. Радиационные константы и квантовые выходы флуоресценции для обоих комплексов в разных растворителях отличаются также мало: (4–6)·10<sup>7</sup> с<sup>-1</sup> и (0,8–1) соответственно. Эти результаты свидетельствуют о выходе фенильного цикла из плоскости. Наличие метильных групп в соседних с фенильным циклом положениях препятствует его свободному вращению, что существенно уменьшает безызлучательные процессы, обеспечивая высокоэффективную флуоресценцию. Возбуждение в S<sub>0</sub>–S<sub>2</sub>-полосе (<370 нм) уменьшает выход флуоресценции в 1,5–2 раза, что указывает на усиление безызлучательных или фотохимических процессов в S<sub>2</sub>-состоянии. Изучение зависимости стоксова сдвига от функции универсальных взаимодействий показало, что в диметилсульфоксиде и хлороформе существуют специфические взаимодействия, что представляет интерес для разработки оптического сенсора на электронодонорные и электроноакцепторные реагенты, либо конкретно на серосодержащие.

<sup>1</sup> Работа поддерживается ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009–2013 годы, ГК № 02.740.11.0444; 02.740.11.0253; ПН № 565; ПН № 1128 и НШ-4297.2010.2.

В силикатных матрицах, окрашенных BODIPY, производные дипирролилметенов закрепляются в порах матрицы специфическими взаимодействиями пиррольных азотов с силанольными группами матриц, что подтверждается совпадением спектра поглощения BODIPY 1 в матрице с его спектром в подкисленном растворе (рис. 2).

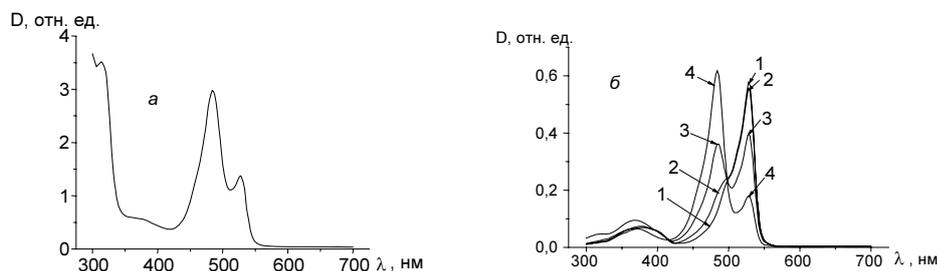


Рис. 2. Спектры поглощения твердотельного образца BODIPY 1 в силикатной пористой матрице (а) и в этаноле ((б), (кр. 1)), содержание HCl увеличивается от 1 % (кр. 2) до 10 % (кр. 4)

Полоса с максимумом на 540 нм является замедленной флуоресценцией (ЗФ), а излучение в области 670 нм со временем жизни 2,7 мс предположительно отнесено к излучению промежуточного комплекса BODIPY с растворенным кислородом, что требует дополнительного изучения. ЗФ существует и при комнатной температуре (рис. 3). Эти результаты перспективны для получения электрофосфоресценции с использованием таких соединений в качестве излучающих слоев.

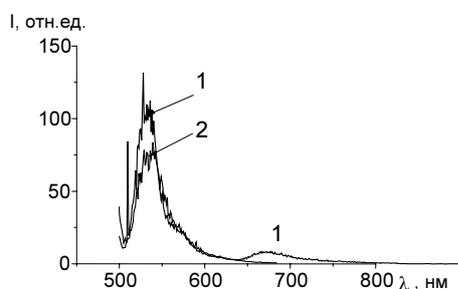


Рис. 3. Спектры долгоживущего излучения BODIPY 2 в этаноле,  $10^{-5}$  М.  $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм,  $T=77$  К (кр. 1), 290 К (кр. 2)

Изученные BODIPY1 и 2 при идентичном возбуждении генерируют лазерное излучение более эффективно, чем известный для той же области лазерный краситель Р6Ж и коммерческие BODIPY – PM567 и PM597 (таблица).

Квантовый выход фотопревращений при возбуждении в  $S_0-S_1$ -полосе (532 нм) в ДМСО в 7 раз выше, чем в этаноле, что подтверждает специфический характер взаимодействий в сольватной оболочке, а при возбуждении в  $S_0-S_2$ -полосе (355 нм) на порядок выше, чем в длинноволновой, что согласуется с данными по выходу флуоресценции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антина Е.В., Березин М.Б., Семейкин А.С. и др. // XII Молодежная конф. по органической химии. – Иваново, 2009. – С. 251–253.

\*Национальный исследовательский

Томский государственный университет, г. Томск, Россия

\*\*Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

\*\*\*Ивановский государственный химико-технологический институт, г. Иваново, Россия

\*\*\*\*Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Беларусь

\*\*\*\*\*Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

\*\*\*\*\*Институт физики им Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 24.06.10.

Аксенова Юлия Викторовна, студентка;

Кузнецова Римма Тимофеевна, д.ф.-м.н., профессор; Самсонова Любовь Гавриловна, к.ф.-м.н.;

Копылова Татьяна Николаевна, д.ф.-м.н., профессор; Майер Георгий Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, ректор;

Тельминов Евгений Николаевич, к.ф.-м.н., доцент; Ютанова Светлана Игоревна, науч. сотр.;

Антина Елена Владимировна, д.х.н.; Зулина Наталья Алексеевна, аспирантка;

Павич Татьяна Александровна, к.х.н.; Арабей Сергей Михайлович, д.ф.-м.н.;

Соловьев Константин Николаевич, д.ф.-м.н.

В замороженных этанольных растворах (77 К) BODIPY существует долгоживущее (мс) излучение в области 500–750 нм (рис. 3). Полоса в области 730 нм со временем жизни 25 мс принадлежит фосфоресценции – излучению из триплетно-возбужденного состояния.

#### Генерационные характеристики соединений в этаноле при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера

Соединение	Концентрация, мМ	КПД, %	$\lambda_{\text{ген}}$ , нм
BODIPY1	0,5	59	553+557
BODIPY2	0,5	52	551
R6G	0,1	49	561
PM567	0,5	51	556+560
PM597	0,1	52	574+579