

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Прокопенко Александр Анатольевич

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДА И ПРИРОДЫ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук, профессор
Кузнецова Римма Тимофеевна

Томск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Обзор литературных данных в области исследования дипиррометеновых соединений и их комплексов	13
1.1 Общие сведения о линейных олигопирролах	13
1.2 Особенности синтеза дипиррометеновых соединений	16
1.3 Области применения производных пиррометенов	24
1.3.1 Применение в лазерной технике	25
1.3.2 OLEDs – органические светоизлучающие диоды	28
1.3.3 Сенсоры на основе органических красителей	32
1.3.4 Применение в медицине	37
2 Объекты и методы исследования	45
2.1 Объекты исследования	45
2.2 Методы исследования	47
2.2.1 Спектрально-люминесцентные свойства растворов дипиррометенатов ..	47
2.2.2 Сенсорные характеристики	52
2.2.3 Определение устойчивости в протонодонорных растворителях	54
2.2.4 Измерение квантовых выходов фотопревращений	55
2.3 Аналитическая обработка результатов	57
3 Результаты и обсуждение	62
3.1 Спектрально-люминесцентные свойства растворов	62
3.2 Исследование долгоживущего излучения замороженных растворов комплексов дипиррометенов	70
3.3 Изучение тушения фосфоресценции дипиррометенатов цинка кислородом	75
3.4 Устойчивость изученных комплексов в основном (S_0) и возбужденных состояниях в протонодонорных растворителях	82
3.5 Фотохимические свойства	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и степень ее разработанности

Ковалентные комплексы органических соединений с катионами p-, d- и f-элементов обладают высокой хромофорной активностью в видимой области электромагнитного спектра. Так комплексы дипиррометенов с дифторборатом (BODIPY) имеют высокий выход флуоресценции и хорошую фотостабильность. Они были синтезированы в конце прошлого столетия специально для использования в качестве лазерных активных сред и успешно заменили используемые тогда родаминовые, полиметиновые, кумариновые красители, и производятся для этих целей рядом коммерческих фирм. В зависимости от структуры введенных лигандов и свойств растворителей данные комплексы проявляют необходимые для этой цели свойства: широкая спектральная область (в видимой и ближней инфракрасной области электромагнитного спектра), интенсивное поглощение, высокая эффективность флуоресценции, хорошая стабильность при облучении.

В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов d-металлов с дипиррометенами (dpm), в частности, дипиррометенатов цинка ($[Zn(dpm)_2]$), является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей в растворах и биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры лиганда и свойств среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами и требует глубокого изучения для дальнейшего целенаправленного практического использования.

Комплексы d-элементов с двумя дипиррометеновыми лигандами (dpm): $[Zn(dpm)_2]$ синтезированы сравнительно недавно. Поэтому на данном этапе актуален поиск и изучение связи свойств со структурой новых, более эффективных соединений этого ряда для создания на их основе материалов не только для лазерных сред, но и для флуоресцентных зондов, оптических маркеров, сенсоров. Кроме того, активно ведутся разработки новых

фотосенсибилизаторов для генерации синглетного кислорода, используемого для фотодинамической терапии (ФДТ) и фотокаталитических окислительных реакций. Систематическое изучение фотохимических и фотофизических свойств различных дипиррометенатов позволит выявить комплексы для успешного практического применения в современных оптических устройствах. Все это подтверждает **актуальность** данной работы.

Целью диссертационной работы является установление закономерностей влияния структуры лиганда дипиррометеновых комплексов цинка на их физико-химические свойства (спектрально-люминесцентные, сенсорные, устойчивость в протонно-донорных средах и фотостабильность) под действием лазерного излучения с различной энергией и интенсивностью в условиях изменения температуры и состава окружающей газовой среды.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучить спектрально-люминесцентные свойства ряда новых цинковых дипиррометенатов различного строения в сравнении с комплексом бора при аналогичном лиганде в растворах.

2. Исследовать долгоживущее излучение (фосфоресценцию и замедленную флуоресценцию) в зависимости от комплексообразователя, структуры лиганда, растворителя, его температуры (от 77 К до $T_{\text{комн}}$) и состава окружающей газовой смеси для поиска более экономичного и легко синтезируемого дипиррометената в качестве сенсорной среды на кислород.

3. Определить количественные характеристики устойчивости ряда цинковых комплексов дипиррометенов в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях.

4. Исследовать фотостабильность изучаемых дипиррометенатов при возбуждении мощным лазерным излучением в зависимости от длины волны и интенсивности излучения.

Научная новизна

– На основании систематического изучения физико-химических свойств новых комплексов дипиррометенов с цинком (дипиррометенатов цинка –

[Zn(dpm)₂] в сравнении с дипиррометенатами бора (BODIPY) с аналогичными лигандами при возбуждении их лазерным излучением с различными параметрами, установлено влияние комплексообразователя на физико-химические и оптические свойства.

– Впервые для тетрафенил- и тетрафенил-аза-замещенных дипиррометенатов цинка установлено наличие двойных максимумов в спектрах поглощения с необычным распределением интенсивности, обусловленного возникновением π-стэкинга в таких комплексах по сравнению с тетрафенил-BODIPY и тетрафенил-аза-BODIPY.

– Впервые на основании исследования долгоживущего излучения дипиррометенатов цинка в замороженных растворах (77K) и твердотельных полимерных матрицах на основе метилцеллюлозы (при комнатной температуре) как при галогензамещенных лигандах, так и без такого замещения, установлена зависимость интенсивности фосфоресценции от состава окружающей газовой смеси и предложено использование таких систем в качестве эффективных и экономически выгодных сенсорных сред на кислород.

– Впервые показано, что устойчивость замещенных Zn-содержащих комплексов к выходу комплексообразователя в протонодонорных растворителях в $S_1^{\Phi-K}$ состоянии уменьшается в следующем ряду [Zn(Ph₄-N-dpm)] (-lg[HCl]₅₀ = 0.5) > [Zn((Ph)₄-dpm)₂] (-lg[HCl]₅₀ = 0.97) > [Zn(Br₂(CH₃)₂(C₅H₁₁)₂-dpm)₂] (-lg[HCl]₅₀ = 2.1) > [Zn(Br₂(CH₃)₄-dpm)₂] (-lg[HCl]₅₀ = 3.4) > [Zn((CH₃)₄-dpm)₂] (-lg[HCl]₅₀ = 4.7). В S_0 состоянии этот ряд сохраняется, но характеристика устойчивости к выходу комплексообразователя в целом несколько ниже: -lg[HCl]₅₀ от 1.5 до 5.

– Впервые установлена высокая фотостабильность для всех негалогенированных дипиррометеновых комплексов цинка, когда величины измеренных квантовых выходов фотопревращений $\sim 10^{-5}$, что связано с изменением механизма фотораспада в таких соединениях. Наиболее фотостойчивым является комплекс [Zn((Ph)₄-dpm)₂], так как фотораспад связан не с отрывом комплексообразователя, а с менее вероятным образованием

триплетно-возбужденных состояний тетрафенил-замещенного дипиррометената цинка и менее эффективной генерацией $^1\text{O}_2$, участвующего в последующих стадиях фотораспада.

– Полученные результаты позволяют прогнозировать перспективность использования соединений ряда замещенных Zn-содержащих комплексов в различных оптических устройствах.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Полученные в данной работе результаты могут способствовать расширению теоретических представлений в области физической химии растворов, координационной химии, органической химии и др. Обнаруженные зависимости позволяют прогнозировать ряд физико-химических и оптических свойств ранее неизученных молекулярных систем, представляющих собой сложные ансамбли органических флуорофоров.

Совокупность полученных результатов при исследовании долгоживущего излучения (фосфоресценции) в твердотельных матрицах на основе метилцеллюлозы, пропитанных этанольными растворами дипиррометенатов цинка, демонстрируют возможность создания более эффективного, легко синтезируемого и экономичного оптического сенсора на кислород по сравнению с известными, что может с успехом применяться в экологии, биологии, химии и медицине.

Методология и методы диссертационного исследования:

Методологическая основа исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, заключалась в:

- систематическом анализе актуальных исследований и выделении ключевых направлений в исследовании физико-химических свойств комплексов дипиррометенов;
- планировании и выполнении экспериментов с использованием современных методов электронной спектроскопии;
- обработке и анализе полученных результатов и сравнении экспериментальных данных с литературными данными;

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Изменение комплексообразователя В(III) в тетраметилдипир-рометенатах на Zn(II) приводит к коротковолновому сдвигу максимумов поглощения и люминесценции и почти двукратному увеличению коэффициента поглощения.

2. Наличие двух специфических максимумов поглощения $[\text{Zn}(\text{Ph}_4\text{-dpm})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{Ph}_4\text{-N-dpm})_2]$ связаны с π -стэкинговым взаимодействием фенильных циклов лигандов, лежащих в параллельных плоскостях (по типу «стопки»).

3. Многократное уменьшение выхода флуоресценции и появление фосфоресценции в комплексах с цинком без дополнительного введения атома галогена в структуру лиганда обусловлено участием тяжелого атома Zn и высоковозбужденных электронных состояний $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$ разной мультиплетности в дезактивации энергии возбуждения.

4. Устойчивость дипиррометенатов цинка(II) в протонодонорных средах в S_0 и $S_1^{\text{Ф-К}}$ состояниях ниже устойчивости дипиррометенатов бора(III) с аналогичными лигандами.

5. Фотопревращения дипиррометенатов Zn(II) и В(III) осуществляются по двум каналам: 1) взаимодействие протоноакцепторных центров лиганда в возбужденных Франк-Кондоновских состояниях со специфической сольватной оболочкой приводит к необратимому выходу комплексообразователя из комплекса; 2) в дипиррометенатах с малоэффективной флуоресценцией и высоким выходом триплетных состояний образуется синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), участвующий в дальнейшем образовании коротковолновых фотопродуктов.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 14 международных и всероссийских научных конференциях в том числе: Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2014, 2015, 2016), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2017, 2018, 2019),

Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, 2015), Международной научной студенческой конференции МНСК-2016: Химия (Новосибирск, 2016), International Symposium «Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Казань, 2016), International Conference on Advances in Functional Materials (Южная Корея, 2016) Международная конференция AMPL (Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул) (Томск, 2015, 2017).

Работа выполнялась в рамках грантов Президента РФ НШ 512.2012.2, 1305.2014.2; грантов РФФИ 14-03-90011-Бел_а, 18-33-00284-мол_а, государственного задания Минобрнауки России (проект № 4.6027.2017/8.9), а также в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Личный вклад автора

Основные результаты диссертационной работы получены лично автором, либо при непосредственном его участии. Постановка задач и общее руководство работой осуществлялось научным руководителем доктором физико-математических наук, профессором Р. Т. Кузнецовой. Автором было осуществлено выявление актуальных направлений исследований в результате анализа литературных данных по теме работы, а также проведено обсуждение результатов с руководителем и подготовка публикаций.

Синтез изученных цинковых комплексов дипиррометенов выполнялся сотрудниками Института химии растворов РАН им Г. А. Крестова (г. Иваново) и Ивановского государственного химико-технологического университета с соблюдением методов контроля чистоты соединений под руководством доктора химических наук М. Б. Березина, доктора химических наук А. С. Семейкина, кандидата химических наук Н. А. Бумагиной. Соединения предоставлены сотрудникам Томского государственного университета на условиях совместных исследований и написания совместных публикаций.

Достоверность представленных результатов обеспечивается применением высокоточного оборудования для определения спектроскопических, фотохимических и сенсорных характеристик,

многократной воспроизводимостью полученных результатов в пределах допустимой погрешности, их качественным согласием с полученными данными других авторов для дипиррометеновых комплексов с близкой по строению структурой, указанные в литературе.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (все статьи в российских научных журналах, переводные версии которых входят в Web of Science), 5 статей в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Web of Science и / или Scopus, 7 публикаций в сборниках материалов зарубежных международных научных конференций, школ-конференций и симпозиумов (1 из них зарубежная).

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 108 страницах, включает введение, три раздела, заключение, список использованной литературы, содержащий 83 наименования из них 44 иностранных, содержит 54 рисунка и 7 таблиц.

Основное содержание диссертационной работы

Во **введении** обоснована актуальность темы и степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследований, отображены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, сформулированы и представлены основные защищаемые положения, отмечается вклад автора, связь с плановыми работами, указывается достоверность результатов и апробация работы.

Первый раздел диссертации посвящен анализу литературных данных по химии дипиррометеновых соединений и их комплексов. Подробно приведена номенклатура и классификация дипиррометеновых соединений. Особое внимание уделено координационным комплексам на основе дипиррометенов, методам синтеза и физико-химическим свойствам, приведенным в литературе в

зависимости от структуры. Кроме того, отмечены возможности практического использования дипиррометеновых комплексов в различных областях науки, медицины и техники. Проведен анализ изученных литературных данных, рассмотрены новые тенденции в области химии дипиррометенов и их аналогов, выявлены наиболее актуальные проблемные области в этом направлении.

Второй раздел содержит описание объектов и методов исследования. Представлены структурные формулы и обозначения изученных цинковых комплексов дипиррометенов различной структуры. Указаны используемые растворители и изложены методики изготовления твердотельных матричных сред на основе метилцеллюлозы. Приведены подробные описания экспериментальных установок и их принципов работы, а также условий проведения экспериментов. Отмечены особенности аналитической обработки полученных результатов.

В третьем разделе приводится анализ результатов исследований физико-химические свойства цинковых комплексов дипиррометенов.

В подразделе 3.1 представлены результаты сравнительного изучения спектрально-люминесцентных свойств изученных цинковых комплексов с метил-, фенил- и фенил-аза-замещением. Эффективность люминесценции комплексов в ряде случаев зависит от длины волны возбуждения. Показано, что замена комплексообразователя – бора(III) на цинк(II) – приводит к увеличению числа координируемых хромофорных лигандов и показателей поглощения (экстинкции), а также к повышению доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что в свою очередь приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции. При замещении в дипиррометеновом лиганде метиленового мезо-спейсера на атом азота наблюдается смещение максимумов полос поглощения и флуоресценции в длинноволновую область и уменьшение эффективности флуоресценции. Эти особенности связаны с участием в дезактивации энергии возбуждения состояний ππ-типа, локализованных на мезо-азоте.

В подразделе 3.2 приводятся результаты исследований спектроскопических характеристик галогенированных дипиррометенатов цинка. Введение атомов

галогенов в качестве заместителей вместо алкильных групп в лиганде уменьшает эффективность флуоресценции и увеличивает выход интеркомбинационной конверсии (эффект «тяжелого» атома).

В подразделе 3.3 указывается на наличие у изученных комплексов долгоживущего излучения. Показано, что для метилзамещенного цинкового комплекса оно имеет сложный характер, полученные спектры замороженного этанольного раствора имеют несколько максимумов, что обусловлено существованием различных структурных конформаций комплекса при возбуждении. Комплексы цинка с фенил- и галоген- замещением имеют по одному максимуму фосфоресценции, что объясняется стабилизацией объемных фенильных заместителей дипиррометеновых лигандов.

В подразделе 3.4 представлены результаты исследования тушения долгоживущего излучения (фосфоресценции) и последующего изучения сенсорных свойств для твердотельных матриц на основе метилцеллюлозы, пропитанных растворами изученных комплексов. Полученная прямолинейная зависимость интенсивности фосфоресценции от концентрации кислорода указывает на возможность создания оптических сенсоров на основе комплексов $[Zn(dpm)_2]$ в диапазоне от 0 до 50 % содержания аналита (кислорода).

В подразделе 3.5 изучены спектрально-люминесцентные свойства дипиррометенатов цинка в нейтральных и подкисленных соляной кислотой этанольных растворах. При увеличении концентрации соляной кислоты наблюдаются изменения в электронных спектрах поглощения и флуоресценции. На основе этих изменений определяется величина $pK_a = -\lg[HCl]_{50\%}$, характеризующая стабильность комплекса в основном S_0 и возбужденном S_1 состояниях. Чем выше pK_a , тем меньше стабильность комплекса в соответствующем состоянии. Показано, что на характеристики данных процессов существенно влияет природа введенного в лиганд заместителя.

В подразделе 3.6 изложены результаты исследования фотостабильности цинковых комплексов дипиррометенов. Измерены квантовые выходы фотопревращений под действием второй (532 нм) и третьей (355 нм) гармоник

Nd:YAG лазера. В ряде случаев обнаружена и обсуждена связь фотохимической стабильности изученных дипиррометенатов с их свойствами в протонодонорных средах.

В **заключении** приводятся основные результаты и общие выводы о проделанной работе.

1 Обзор литературных данных в области исследования дипиррометеновых соединений и их комплексов

1.1 Общие сведения о линейных олигопирролах

Главным структурным элементом и генетическим предшественником рассматриваемого семейства соединений является пиррол, строение молекулы и свойства которого определили существование открытых и циклических олигопиррольных систем. В соответствии с современными представлениями о развитии живой материи можно утверждать, что гетероциклические соединения на основе пиррола оказались одними из ключевых соединений в химической эволюции жизненно необходимых веществ.

Пиррол – ароматический пятичленный азотистый гетероцикл, обладающий слабыми основными свойствами (рисунок 1.1). При обычных условиях – бесцветная жидкость со сравнительно слабым запахом, несколько напоминающим запах анилина. Пиррол гигроскопичен, растворим в воде и легко растворим во многих органических растворителях.

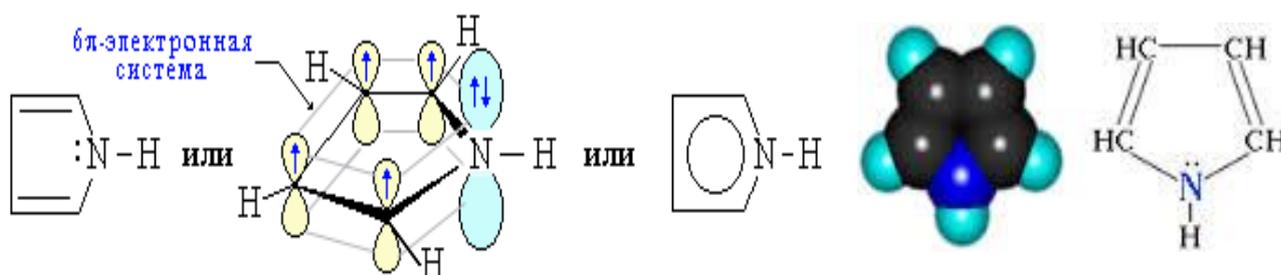


Рисунок 1.1 – Электронное строение молекулы пиррола

Индивидуальный пиррол впервые был выделен Ф. Рунге в 1834 г. из каменноугольной смолы, позднее Т. Андерсеном (1857) - в результате сухой перегонки костной муки. В природе встречаются многочисленные производные пиррола, содержащие пирролидиновое кольцо, как, например, пролин, стахидрин, гигрин, никотин, кокаин и т.д. Главным толчком к исследованию химии пирролов

послужили работы, посвященные изучению строения пигмента крови – гемоглобина, а также хлорофилла, пигмента зеленых частей растений, обеспечивающего процессы фотосинтеза. Еще в XIX столетии Берцелиус исследовал действие многих реагентов на кровь. В 1868 г. Гоппе-Зейлер получил кристаллический гемин в больших масштабах для химического исследования. В 1871 г. он впервые приготовил порфирин. [1].

Соединения, молекулы которых построены на основе простого пятичленного пиррольного цикла, образуют весьма разнообразное семейство органических веществ, в котором можно выделить три группы:

- 1) монопирролы, в том числе, содержащие конденсированный гетероцикл;
- 2) линейные олигопирролы, наиболее распространенными из которых являются линейные ди- и тетрапирролы;
- 3) макроциклические тетрапирролы – порфирины, фталоцианины и многочисленные производные [2].

Соединения второй группы широко распространены в природе. Олигопирролы играют ведущую роль в таких фундаментальных биохимических процессах, как фотоморфогенез, фотосинтез, перенос кислорода кровью, клеточное дыхание, антиоксидантная защита и многих других. Самым ярким представителем линейных олигопирролов в животном мире является билирубин, а в растительном – фитохромобилин. В организмах животных и человека наиболее распространены желчные пигменты: билирубин, биливердин и др., которые считались балластными продуктами метаболизма, а в результате последних исследований доказана важнейшая роль билирубина как естественного антиоксиданта в сердечной мышце и других тканях организма [3].

Основу систематики линейных олигопирролов составляют следующие признаки: число пиррольных циклов в молекуле, способ их соединения, природа периферийных заместителей. [4].

Популярными лигандами для синтеза супрамолекулярных металлохелатов являются олигопиридины, образующие двух- и трехмерные структуры (стержни, решетки, клетки, спирали) [5]. Однако комплексы нейтральных

олигопиридинатных лигандов содержат противоионы, что осложняет их хроматографическую очистку и рентгеноструктурный анализ кристаллов. А с 1998 года возник интерес к новому классу хромофорных хелатных лигандов – линейным олигопирролам на основе соединенных алкильным спейсером дипиррометеновых фрагментов – и применению их в супрамолекулярной химии. В отличие от структурно родственных порфиринов линейные олигопирролы обладают большей гибкостью и конформационной инвариантностью вследствие немакроциклической природы молекул. Преимущество использования дипиррометенов и олигодипиррометенов в реакциях металлохелатирования обусловлено тем, что их комплексы, как правило, не нуждаются в противоионе, так как лиганд в составе комплекса заряжен. Благодаря этому дипиррометенаты имеют упорядоченную кристаллическую структуру, могут быть легко очищены стандартными хроматографическими методами.

Из изомеров соединений, содержащих два пиррольных кольца, соединенных между собой посредством метиленового/метинового спейсера, наибольшее распространение получили 2, 2'-дипирролы – дипиррометаны и дипиррометены (рисунок 1.2).

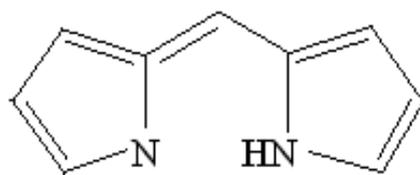


Рисунок 1.2 – Структурная формула дипиррометена

Сочетание легко поляризуемой π -электронной системы лиганда и металлического центра приводит к появлению в молекулах комплексов олигопирролов внутримолекулярного переноса заряда, вследствие чего они обладают набором спектральных и фотофизических характеристик, необходимых для создания ограничителей интенсивности жесткого лазерного излучения, флуоресцентных сенсоров, фотосенсибилизаторов, источников когерентного лазерного излучения и т.д. [6]. Развитие исследований борфторидных комплексов

дипиррометена и его производных в качестве лазерных красителей привело к возникновению дополнительных обозначений данных соединений. Так, сочетание английских слов «bora» и «dipyromethene» дало аббревиатурное название классу подобных соединений: BODIPY, для обозначения некоторых коммерческих красителей используют сокращение английских слов – dipyromethene с обозначением максимума в спектре испускания раствора соединения после возбуждения лазером (BODIPY 567, BODIPY 590 и т.п.). Для металлокомплексов дипиррометенов стало общепринятым обозначать их классическим для координационных соединений способом, указывая комплексообразователь и замещающие лиганды – $[Me(dpm)_2]$.

1.2 Особенности синтеза дипиррометеновых соединений

Рассмотрим основные методы синтеза пиррольных соединений, представителей класса олигопирролов, и в частности – дипиррометенов. Общепринятый метод синтеза пиррольного кольца – термолиз аммонийных солей тетраоксисиландикарбоновых кислот [7, 8]. Например, кислая аммонийная соль слизевой кислоты при нагревании переходит в свободную кислоту, которая затем последовательно дегидратируется, декарбоксилируется и циклизуется при участии аммиака, давая пиррол (рисунок 1.3).

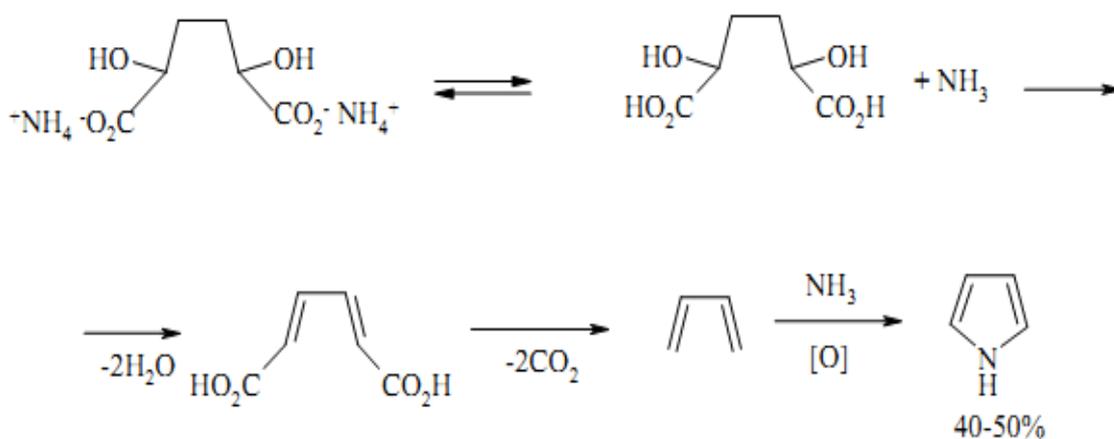


Рисунок 1.3 – Схема синтеза пиррола из аммонийных солей

Использование в реакциях с 1,4-дикарбонильными соединениями аммиака или первичных аминов позволяет получить N-незамещенные или N-алкилпирролы с хорошими выходами (рисунок 1.4) [7].

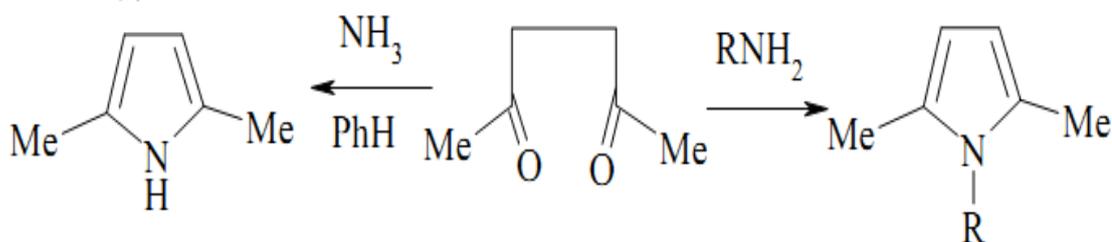


Рисунок 1.4 – Схема синтеза N-алкилпирролов

В 1936 году Ю. К. Юрьев обнаружил способ получения пиррола из других пятичленных гетеросоединений, фурана и тиофена, в каталитических условиях при высоких температурах (рисунок 1.5) [8, 9].

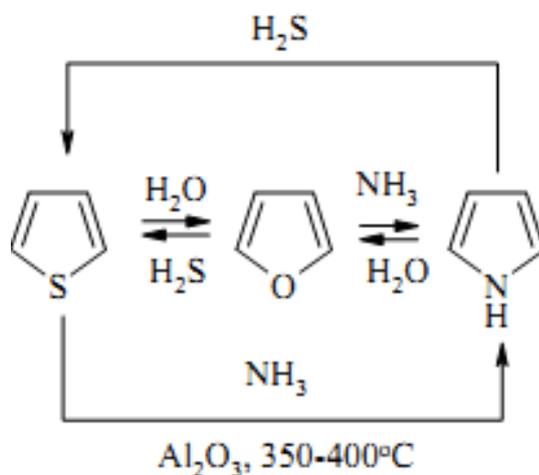


Рисунок 1.5 – Схема взаимного превращения пятичленных гетеросоединений

Для получения линейных олигопирролов используют общий метод постепенного наращивания пиррольной цепи. Существует несколько методов, различающихся способом введения метиленового спейсера, источником которого является альдегидная группа или метиленовая компонента одного из пирролов. При использовании альдегидов получают дипиррометенаты симметричного строения (рисунок 1.6).

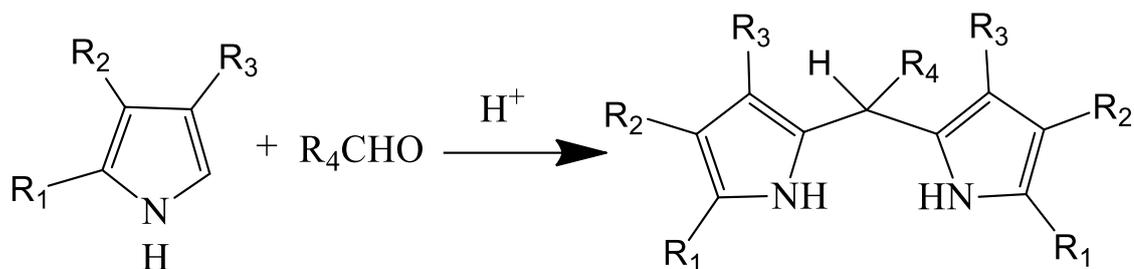


Рисунок 1.6 – Схема синтеза дипиррометенов симметричного строения

Для синтеза симметричных дипиррометенов используется конденсация α -незамещенных пирролов или пирролов с легко удаляемыми группами с муравьиной кислотой в сильноокислой среде (рисунок 1.7) [9].

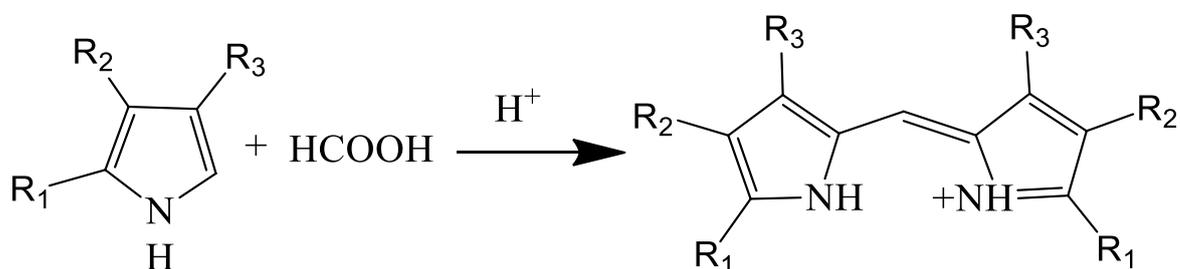


Рисунок 1.7 – Схема синтеза дипиррометенов симметричного строения с участием муравьиной кислоты

Несимметричные дипиррометены получают конденсацией пирролальдегидов с α -незамещенными пирролами в присутствии кислотных катализаторов. Дипиррометены можно также получить окислением соответствующих дипиррометенов. Этот метод широко используется для синтеза мезо-замещенных дипиррометенов. Во всех реакциях дипиррометены получают в виде солей с минеральными кислотами, в составе которых соединения более устойчивы, чем свободные основания.

Первые сведения о флуорофорах на основе борфторидных комплексов дипиррометенов (BODIPY) появились в 1968 году [10]. Основными этапами синтеза борфторидных комплексов дипиррометенов являются конденсация альдегида с двумя молекулами пиррола, окисление, комплексообразование с трифторидом бора (рисунок 1.8) [11].

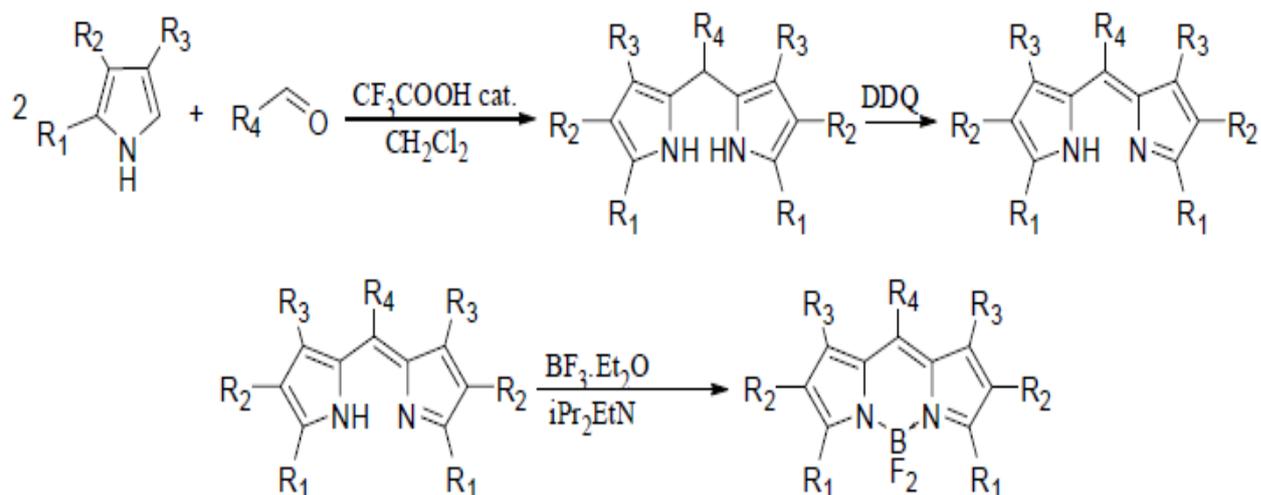


Рисунок 1.8 – Схема синтеза борфторидных комплексов дипиррометенов

Возможен иной способ синтеза, заменив альдегид хлорангидридом. Этот метод позволит исключить возможность образования нежелательных побочных продуктов. Метод требует продолжительного нагревания, но выход реакции в целом значительно выше (рисунок 1.9) [12].

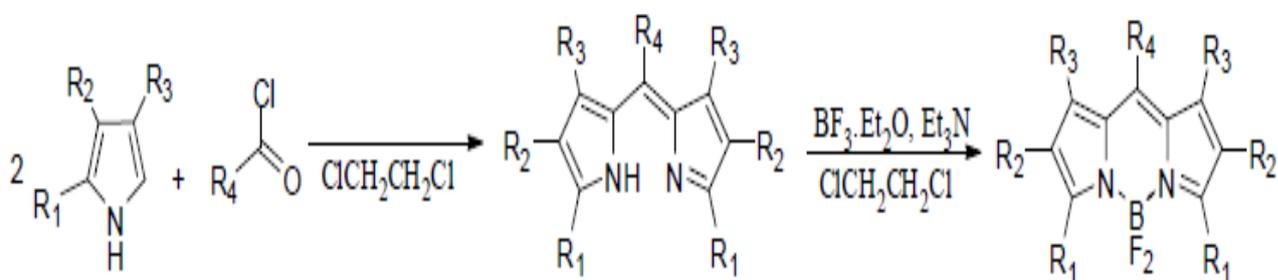


Рисунок 1.9 – Схема синтеза борфторидных комплексов дипиррометенов с участием хлорангидрида

Реакцией конденсации криптопиррола с мезитиальдегидом возможно получение производного BODIPY с выходом 70 %. Однако фотофизические свойства данного соединения не вполне удовлетворительны (рисунок 1.10) [13].

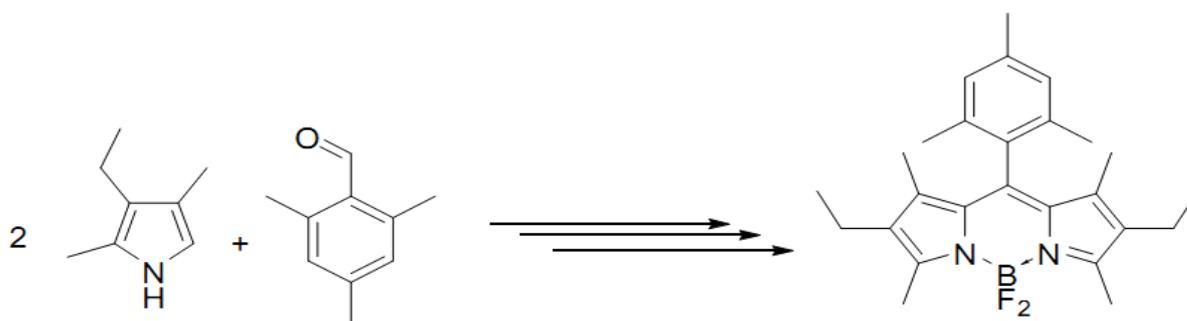


Рисунок 1.10 – Схема синтеза производного BODIPY

Возможен синтез пирролов с более объемными заместителями по реакции Трофимова (конденсация оксимов с ацетиленом в сверхосновной среде). Эта реакция позволяет получать неорганический ряд пирролов из оксимов ацильных производных и ацетилена. С использованием реакции Трофимова получены новые пространственно затрудненные производные BODIPY (рисунок 1.11) [14].

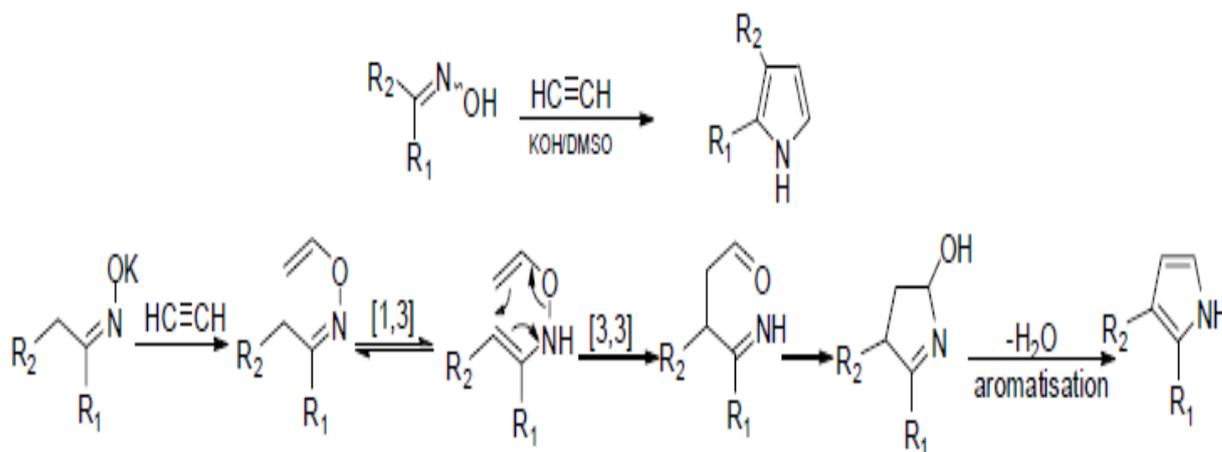


Рисунок 1.11 – Схема синтеза пирролов по реакции Трофимова

На сегодняшний день ведутся разработки новых вариантов синтеза BODIPY с более объемными заместителями (рисунок 1.12) [15]. Так несколько лет назад были впервые синтезированы бис(дипиррометены), в которых дипиррометеновые фрагменты соединены с помощью ациленового, этиленового, этанового спейсеров. В таких соединениях дипиррометеновые единицы свободно вращаются относительно спейсера. Квантово-химические расчеты показывают, что в подобных молекулах существуют внутримолекулярные водородные связи [16]. Более подробное описание подобных соединений будет приведено далее.

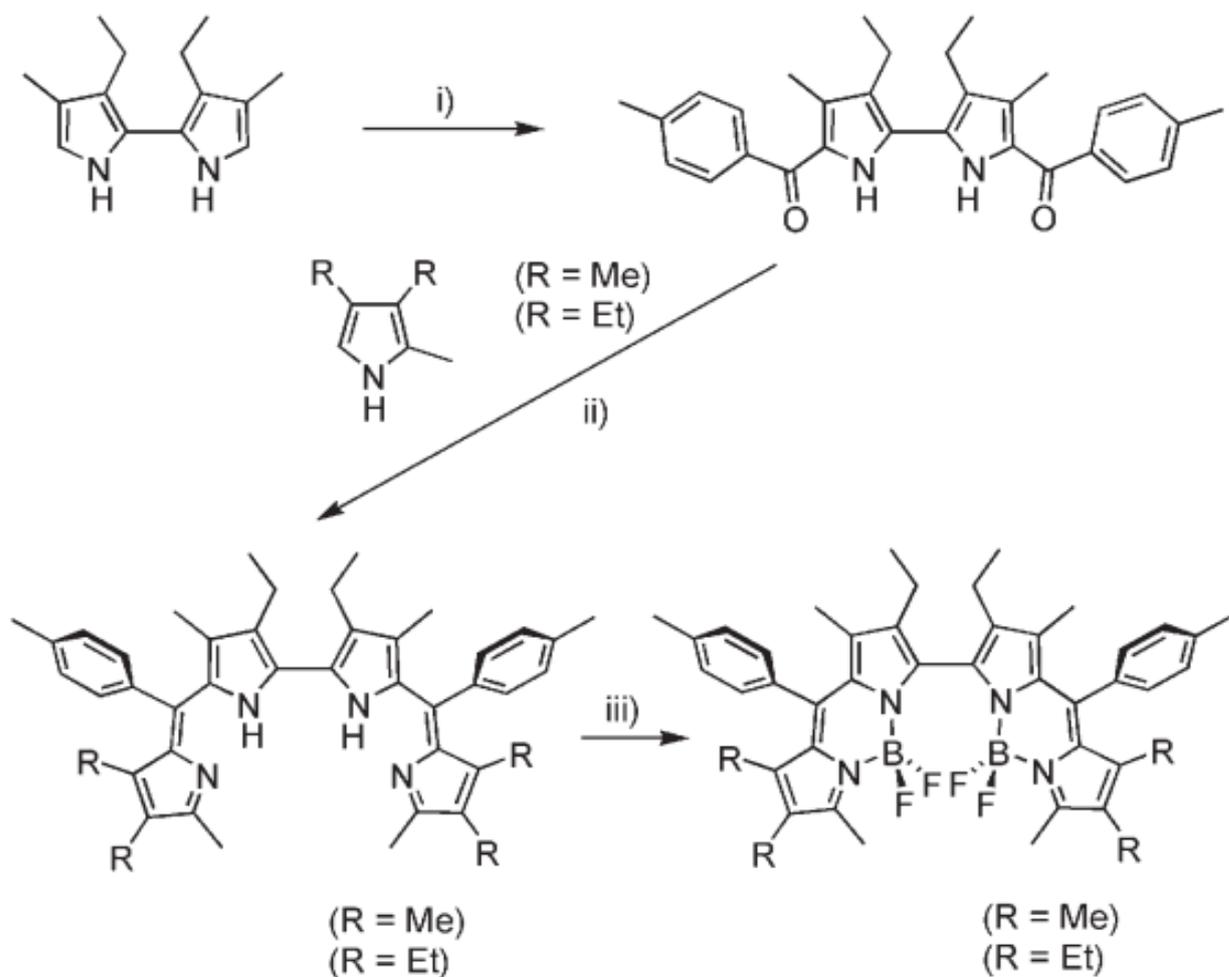


Рисунок 1.12 – Схема синтеза BODIPY с более объемными заместителями

В последние десятилетия количество работ по синтезу дипиррометеновых соединений стремительно возрастает. На сегодняшний день целью данных исследований является нахождение простой формулы для эффективного получения наноансамблей флуорофоров с прогнозируемыми свойствами. Идея такого подхода заключается в придании определенных свойств производным дипиррометена на основе управления их пространственной структурой за счет изменения строения межпиррольных спейсерных групп.

Огромная роль различных производных дипиррометеновых соединений в физических, химических и биологических процессах явилась стимулом развития исследований, фактический материал которых к настоящему времени достиг колоссальных масштабов. Благодаря достижениям химического синтеза к настоящему времени созданы многочисленные группы дипиррометенов с

практически полезными свойствами, многие из которых уже применяются в различных областях науки, техники и медицины.

В настоящее время разработаны несколько синтетических подходов к получению дипиррометенатов d-металлов. Некоторые комплексы дипиррометенов переходных металлов могут быть получены прямой реакцией устойчивых в молекулярной форме дрпм-лиганда с солью металла (рисунок 1.13).

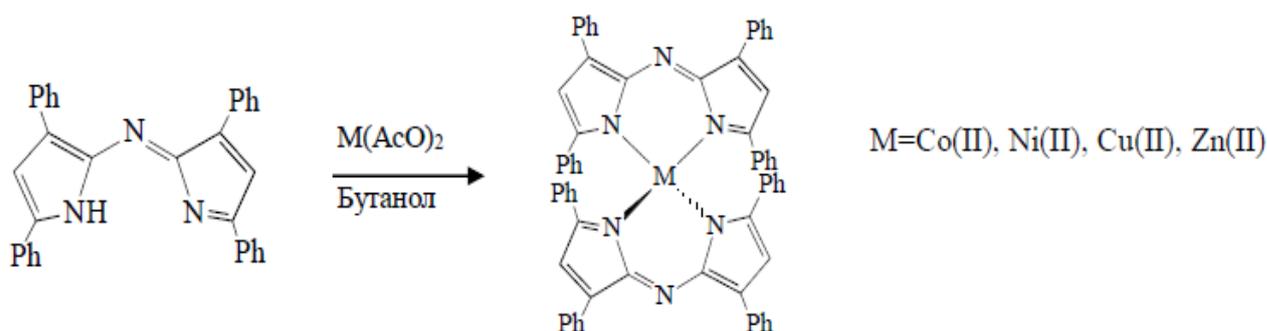


Рисунок 1.13 – Схема синтеза комплексов дипиррометенов переходных металлов

Конечный продукт выделяют путем перекристаллизации из полученной реакционной смеси. Но, часто встречаются случаи, когда свободные основания дипиррометенов не устойчивы и быстро окисляются. Поэтому, в синтезе дрпм-хелатов используют устойчивые формы дипиррометенов в виде галогенводородных солей. В данном методе, для увеличения реакционной способности лиганда дипиррометена и выхода конечного продукта, в смесь вводят депротонирующий основной агент (триэтиламин и другие амины). Следует отметить, что присутствие в синтезе нитратов и нитритов металлов нежелательно, потому что в продуктах образуются сильные кислоты, что смещает равновесие реакции комплексообразования в сторону исходных реагентов. Для увеличения выхода конечного продукта эффективнее использовать ацетаты или ацетилацетонаты металлов. Так, в синтезе по приведенной выше схеме (рисунок 1.13) при использовании ацетатов устойчивые дипиррометенаты цинка(II) и ряда других переходных металлов были получены с выходом превышающим 50 % [17–19].

Подходы к синтезу галогензамещенных дипиррометенатов d-элементов являются менее разработанными. В статье R. J. Moteksitis и A. E. Martell [20] показана методика получения тетрагалогензамещенных гомолигандных дипиррометенатов Ca(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Mn(II). По данной методике (рисунок 1.14) в реакции депротонирования гидробромидов 3,3',4,4'-тетрахлор-5,5'-дикарбэтокси-2,2'-дипиррометана и 3,3',4,4'-тетрабром-5,5'-дикарбэтокси-2,2'-дипиррометана твердым оксидом кальция образуется единственный продукт – гомолигандный хелат $[\text{Ca}(\text{dpm})_2]$. Добавлением к продукту растворов солей Cu(II), Ni(II), Zn(II) или Mn(II) в уксусной кислоте или тетрагидрофуране были синтезированы комплексы тетрабром- и тетрахлорзамещенных дипиррометенов.

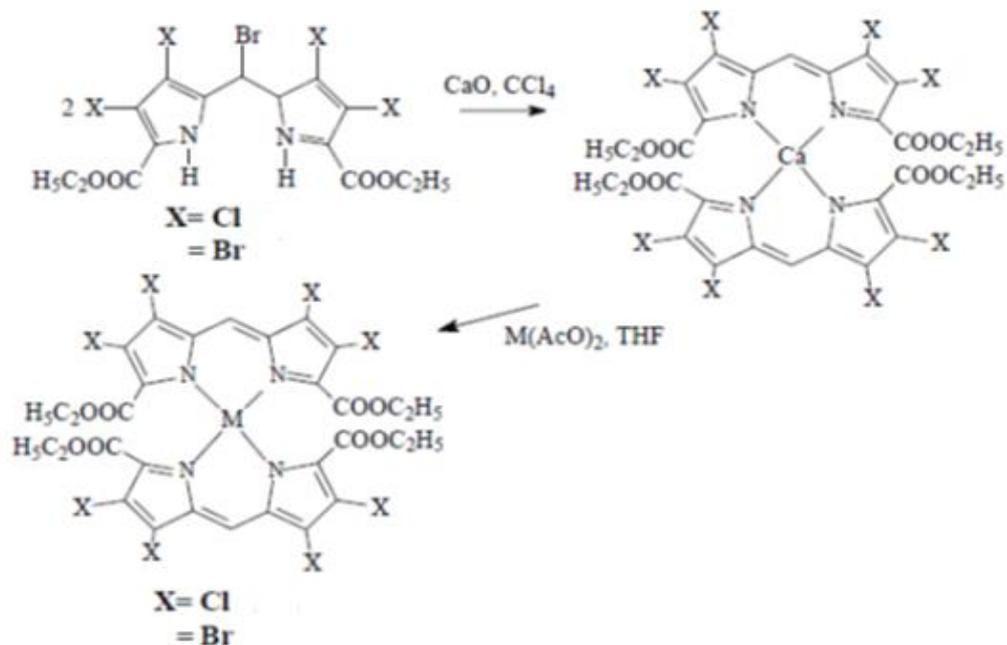


Рисунок 1.14 – Схема синтеза галогензамещенных дипиррометенатов d-элементов

Для получения устойчивых гетеролигандных комплексов дипиррометенов могут быть использованы любые из выше перечисленных методик или их сочетания. К примеру, комплекс $[\text{M}(\text{dpm})(\text{acac})]$ получают через стадии депротонирования лиганда, образования комплекса с литием(I) и последующего

переметаллирования с участием ацетилацетоната металла $[M(acac)_2]$, как описано в [21–25] по общей схеме (рисунок 1.15).

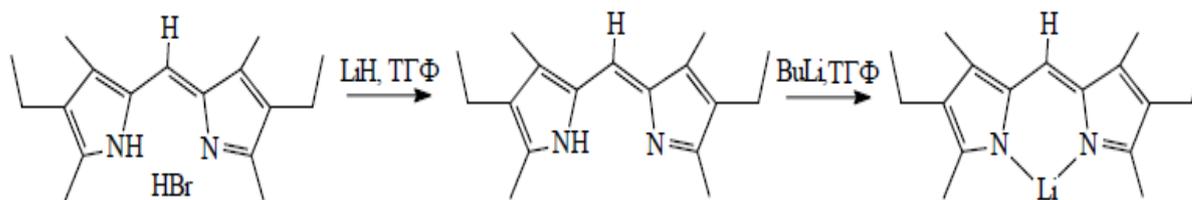


Рисунок 1.15 – Схема синтеза комплекса дипиррометена с литием

При добавлении в раствор $[LiL]$ в ТГФ раствора $ZnCl_2$ в ТГФ (рисунок 1.16) [25] получается смесь гетеролептического ($< 5\%$) и гомолептического ($> 95\%$) комплексов цинка(II), каждый из которых был выделен и идентифицирован [25]. Варьированием мольного соотношения реагентов от недостатка к избытку вводимого $ZnCl_2$ можно увеличить количественный выход гетеролигандного комплекса до 95% и более.

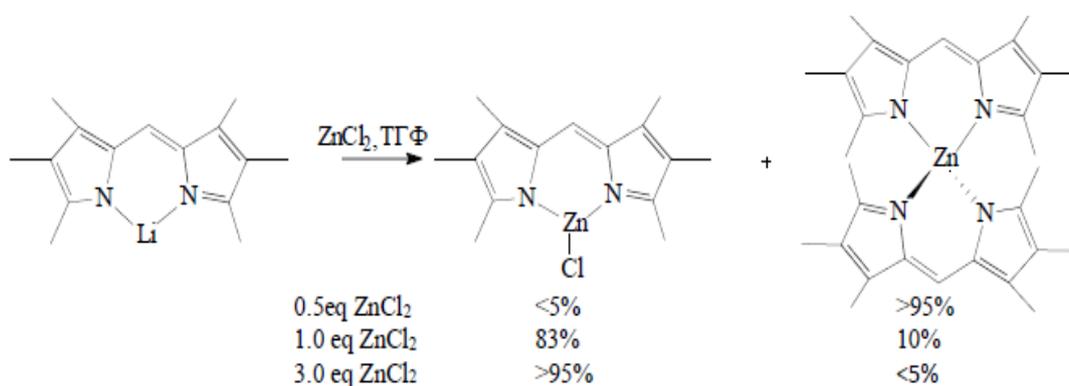


Рисунок 1.16 – Схема синтеза смеси гетеролептического ($< 5\%$) и гомолептического ($> 95\%$) комплексов дипиррометенатов цинка

1.3 Области применения производных пиррометенов

Комплексы дипиррометеновых производных с p- и d-элементами могут быть использованы в качестве маркеров, флуоресцентных переключателей, хемосенсоров, ограничителей интенсивности жесткого лазерного излучения, фотосенсибилизаторов в ФДТ, интеркаляторов ДНК и др.

1.3.1 Применение в лазерной технике

Создание активных сред для перестраиваемых лазеров видимого и УФ диапазонов спектра долгие годы остается одной из важнейших задач [26]. Дипиррометены в свое время были синтезированы конкретно для использования в качестве лазерных сред и до сих пор активно изучается вопрос возможности использования в них дипиррометенов разной структуры.

Известно, что лазеры на органическом красителе представляют собой наиболее универсальные источники когерентного света. Эти лазеры обеспечивают возможности широкой перестройки в спектральном диапазоне от ультрафиолетового (УФ) до ближнего инфракрасного (БИК) диапазона, и с ними также применяются гибкие способы накачки. Лазеры на красителе являются в высокой степени эффективными, и они могут работать либо в режиме непрерывной волны (НВ), с шириной линии излучения в диапазоне нескольких килогерц, или в пульсирующем режиме с длительностью порядка нескольких фемтосекунд. Лазеры на красителях работают с использованием твердых веществ, жидкостей или газов в качестве усилительной среды. Лазеры на жидком красителе на первом этапе были особенно популярными, поскольку их охлаждение и подпитка свежей рабочей жидкостью выполняются с помощью простой системы циркуляции. Однако, позднее требования к миниатюризации и особенно, безопасности при работе с перестраиваемыми лазерами привели к необходимости развивать твердотельные активные среды на основе органических соединений. Жидкая усилительная среда является самовосстанавливающейся, в отличие от среды, находящейся в твердом состоянии, повреждения которой являются постоянными [27, 28].

Основной недостаток лазеров на красителях - относительно низкий ресурс работы активной среды. Это связано с распадом органических молекул в возбужденных состояниях, особенно при УФ возбуждении. В жидкостных лазерах на красителях эта проблема решается путем увеличения объема раствора

красителя и установкой в системы прокачки специальных систем регенерации, в твердотельных - используют вращение или сканирование активного элемента.

В результате процессов, протекающих при мощном оптическом возбуждении, неизменно происходит образование фотопродуктов в результате фотопревращений. При этом, как правило, происходит уменьшение эффективности генерации, которое приводит к ограничению ресурса работы лазерных сред.

Проблема стабильности выходных характеристик лазерных сред, связанная с фотохимическими превращениями органических молекул под действием излучения накачки и изменением в процессе генерации как энергетических, так и спектральных характеристик генерируемого излучения является актуальной на сегодняшний день, что определяет необходимость изучения фотостабильности органических соединений и в частности – лазерных красителей.

Несмотря на полезные свойства, лазерам на жидких красителях присущи проблемы, поскольку они имеют тенденцию затрудненного обращения с ними, и со многими красителями и растворителями связана опасность для здоровья и окружающей среды. К недостаткам жидкостных активных сред следует также отнести возникновение в них сравнительно больших оптических потерь под действием излучения накачки. Эти потери обусловлены термическими и акустическими искажениями оптической однородности активной среды и явлением кавитации, приводящим к дополнительному светорассеянию в активной среде. Часто кавитация сопровождается образованием сажи и других поглощающих свет продуктов, накопление которых приводит к постепенной деградации активной среды [29].

Таким образом, можно сформулировать следующие основные требования к физико-химическим свойствам растворителей для жидкостных лазеров на красителях:

– хорошая растворимость используемого красителя, исключая образование димеров и агрегатов молекул красителя;

- минимальное тушение флуоресценции красителя, особенно по механизму интеркомбинационной конверсии;
- высокая степень чистоты в отношении поглощающих микровключений;
- отсутствие образования сажи и смол в условиях работы лазера;
- химическая инертность.

Очевидно, что эти требования не могут быть выполнены полностью, поэтому в каждом конкретном случае при выборе растворителя нужно стремиться к оптимальному компромиссу между ними.

Наиболее часто в исследованиях лазерных сред использовались родаминовые красители, главным образом родамин 6G (Rh6G). Однако в работах Costella [30] показано, что красители семейства дипиррометенов, а именно BF₂-производные также демонстрируют превосходные излучающие свойства и обладают более высокой по сравнению с Rh6G фотостабильностью. Кроме того, дипиррометеновые красители с эмиссией, покрывающей область спектра от зелено-желтого до красного, в зависимости от заместителей на хромофоре, обладают хорошей растворимостью во многих растворителях и высоком квантовым выходом флуоресценции, что подтверждает рациональность их использования в качестве активных сред в лазерах на красителях.

Хорошие излучающие свойства борфторидные комплексы дипиррометенов проявляют и при внедрении их в твердотельные матрицы на основе акрилатов и метилметакрилатов [31, 32]. Эти исследования также свидетельствуют о возможности использования коммерческих BODIPY-алкилпроизводных в твердотельных перестраиваемых лазерах.

В связи с современной тенденцией все миниатюризировать, сильный толчок получило направление по созданию активных полимерных волокон с органическими красителями. Майер Г. В. с соавт. в [33] описывают технологию получения активных полимерных волокон, допированных органическими красителями. Волокна, полученные таким образом, не уступают по своим характеристикам (КПД %, $\Delta\lambda^{\text{ген}}_{1/2}$) оптоволоконам, полученным по сложной технологии GIPOF с плавным изменением показателя преломления, которую

предлагают американские и японские исследователи. В своей работе авторы показали, что эффективность генерации родамина 11Б в полимерном оптическом волокне при поперечной накачке может достигать 36 %; при нанесении глухого зеркала на один из торцов элемента максимальный коэффициент усиления получен для активной среды с феналеминном 512 (25 дБ/м). Полученные результаты делают исследованные объекты перспективными для практического использования в перестраиваемых лазерах и волоконных усилителях света.

И в заключении стоит отметить, что поиск новых активных лазерных сред и сейчас является актуальным. И, как отмечает Артюхов В. Я. с соавт., в [34], создание высокоэффективных и фотостабильных лазерно-активных сред достигается следующими путями:

А) теоретическое прогнозирование и синтез новых хорошо люминесцирующих молекул с низким квантовым выходом фотопревращений;

Б) целенаправленное использование межмолекулярных взаимодействий для повышения фотостабильности молекул (поиск растворителей и добавок, уменьшающих выход конечных фотопродуктов, поглощающих в области генерации, и фотопревращений);

В) разработка и создание системы регенерации красителя на основе различных сорбентов.

1.3.2 OLEDs – органические светоизлучающие диоды

Органические электролюминесцентные устройства (англ. organic light-emitting diodes – OLEDs) представляют собой многослойные сэндвичевые структуры, обладающие способностью преобразовывать электрическую энергию в световую (рисунок 1.17). Упрощенно сэндвич-структуры имеют вид: анод/излучающий слой/катод. Их важнейшим элементом является материал светоизлучающего слоя. Работа этого слоя основана на электролюминесценции. Это явление было открыто сотрудником Нижегородской радиолaborатории Лосевым в 1923 г. Он наблюдал свечение кристаллов карбида кремния при

воздействии электрического тока. Но в это время обнаруженному явлению не придали значения. Далее в 1963 г. была описана электролюминесценция органического соединения антрацена, но эффективность полученного устройства была слишком мала для практического применения. И только в конце 1980-х гг., после сообщения о создании светоизлучающих диодов нового типа на основе гидрохинолината алюминия и поли(п-фениленвинилена), возникло новое направление, имеющее целью создание и исследование органических светоизлучающих диодов [35].

В настоящее время OLEDs получили широкую известность благодаря многочисленным применениям, в частности в плоских дисплеях сотовых телефонов и цифровых камер. Дисплеи на основе OLED, по сравнению с жидкокристаллическими, более яркие и экономичные, тонкие (их можно наносить на различные подложки, в том числе гибкие), их цвета более реалистичны, контрастность выше и не зависит от угла зрения. А потому сегодня активно развивается направление по созданию органических люминесцирующих устройств, на рынке появляются все новые и новые продукты «технологического взрыва».

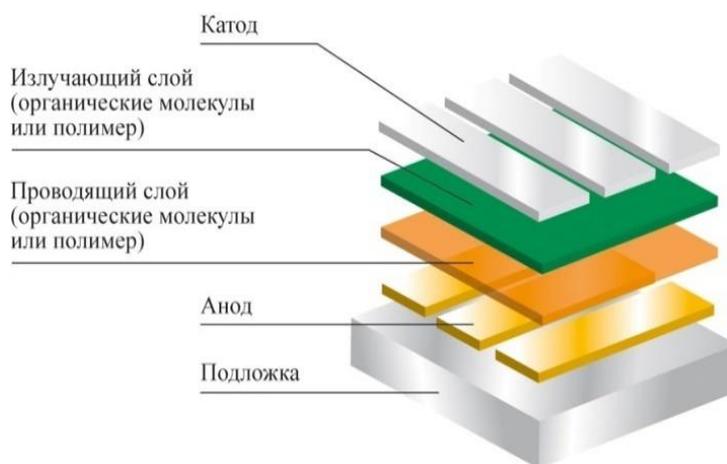


Рисунок 1.17 – Схема OLED-устройства

Типичные OLED-устройства представляют собой однослойные или многослойные структуры сэндвичевого типа толщиной ~ 100нм.

Основу составляют органические слои, зажатые между анодом из оксидов олова и индия (indium tin oxide (ITO)) и металлическим катодом (Mg-Ag либо Li-Al). Начинка «сэндвича» включает транспортирующий дырки, электроны и блокирующий экситоны слои (2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин, например), который «запирает» экситоны в слое органического люминофора, тем самым повышая квантовую эффективность электролюминесценции. Органический эмиттер либо наносится непосредственно между проводящими слоями, либо им допируется электрон-транспортный слой, обычно три (8-гидроксихинолинат) алюминия (Alq₃).

Приложение напряжения извне вызывает появление и движение дырок от анода и электронов от катода. Дырки преодолевают дырочно-транспортный слой, электроны – электрон-транспортный. Двигаясь, электрон и дырка встречаются, образуя экситон – возбужденную органическую структуру. Перенос возбуждения на излучающую структуру с последующей релаксацией из возбужденного состояния в основном приводит к испусканию света [36]. В первых светоизлучающих устройствах использовалось допирование небольшими флуоресцирующими молекулами. Однако позже акцент был смещен на создание новых фосфоресцирующих материалов для этих целей, поскольку в этом случае выход электролюминесценции можно значительно увеличить. При поиске новых фосфоресцирующих соединений для OLED следует рассматривать: $\lambda_{\text{изл}}$, τ – время жизни и ϕ – квантовый выход излучения. Для полноцветных OLED необходимо, чтобы они излучали голубой (450–470 нм), зеленый (500–550 нм) и красный (650–700 нм) цвета. Красный и зеленый цвета могут быть легко получены, голубой – наиболее проблемный, поскольку фосфоресцирующих в этой области молекул мало, при этом часто получают не чисто синее свечение, а сине-зеленое, что существенно влияет на качество изображения дисплеев. Длительное время излучения несколько уменьшает порог насыщения. Однако если молекула остается в возбужденном состоянии продолжительный период, это становится ограничивающим фактором в превращении электрической энергии в световую за счет тушения и быстрого расселения возбужденных состояний. Идеальный

эммитер должен иметь фосфоресценцию со временем жизни 5–50 мс и квантовым выходом $\varphi_{\text{фосф}} = 1$ при 298 К, но т.к. на практике 100 % выход фосфоресценции осуществить невозможно, то $\varphi_{\text{фосф}}$ должен быть не менее 0,25 при комнатной температуре [37].

Особое место среди различных классов органических люминесцентных материалов занимают комплексы металлов с лигандами, содержащими азометиновую связь C=N в мезо-положении и электроно-донорные атомы кислорода и/или азота. Их отличает легкость получения, термическая стабильность, способность к формированию тонких слоев и транспорту электронов в них.

Так, потенциальные материалы для OLED, могут быть самой различной структуры. К примеру, в работе [38] представлены комплексы Ir(III) (рисунок 1.18). Как известно, комплексы переходных металлов при комнатной температуре обладают высоким квантовым выходом фосфоресценции, а потому уже добились значительных успехов в исследовании OLEDs на основе комплексов Ru(II), Os(II), Ir(III) и Pt(II), которые особенно подходят для плоских дисплеев. Представленные комплексы фосфоресцируют в синей области.

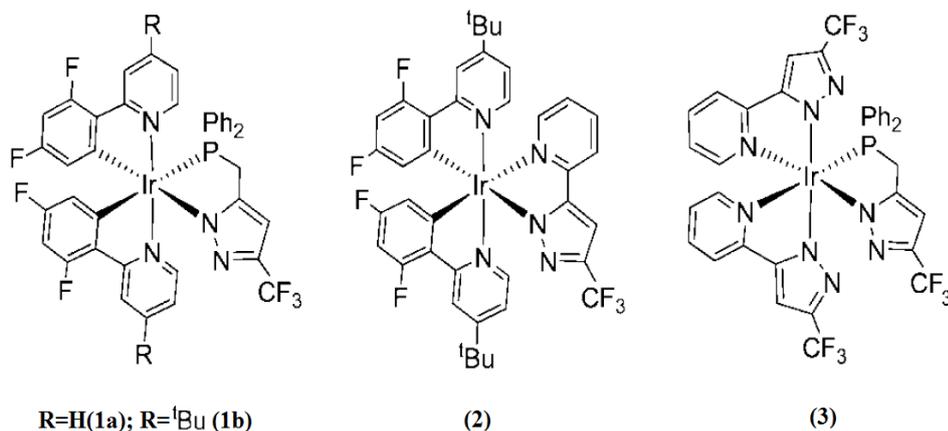


Рисунок 1.18 – Комплексы Ir(III)

Еще одни сине-излучающие комплексы, изучение которых является особо актуальным, представлены в работе [38]. В статье отмечено, что Al^{3+} и Zn^{2+} комплексы обладают высокой термической стабильностью, хорошей транспортирующей способностью и перестраиваемым излучением. Авторами

показано, что чем больше стерический эффект заместителя, тем в более коротковолновой синей области излучает комплекс, так для $Zn(L_c)_2$ $\lambda_{изл} = 422$ нм. Также комплекс $Zn(L_c)_2$ обладает самой высокой температурой разложения 427°C (рисунок 1.19).

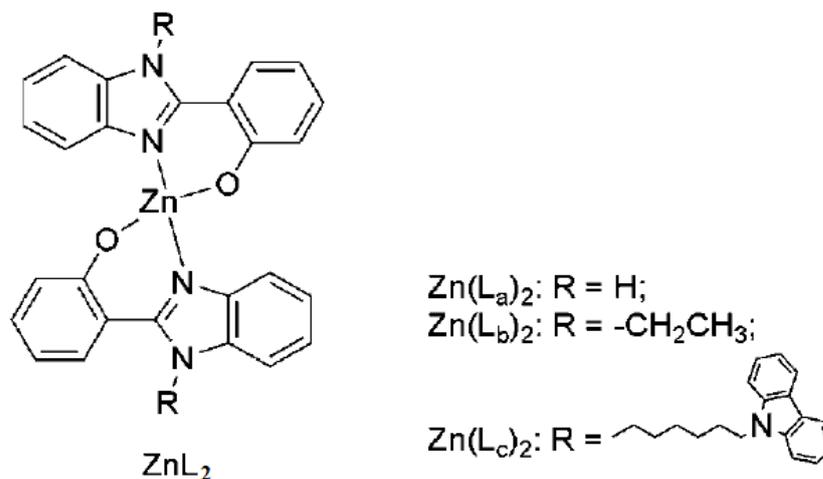


Рисунок 1.19 – Комплексы Zn(II)

Устройство на основе $Zn(L_c)_2$: ITO/NPB/ $Zn(L_c)_2$ /BCP/Alq3/LiF/Al – уступает по электролюминесцентным характеристикам комплексам, приведенным выше, но в своем классе цинковых комплексов показало хорошие результаты.

Таким образом, создание новых светоизлучающих диодов является актуальным. Потенциальный материал светоизлучающего слоя электролюминесцентного устройства должен обладать высокой интенсивностью фотолюминесценции, термической стабильностью, способностью к образованию тонких пленочных покрытий (100 нм), и с точки зрения дальнейшего промышленного выпуска электролюминесцентных устройств с его использованием материал должен иметь низкую стоимость и простой синтез.

1.3.3 Сенсоры на основе органических красителей

В последние два десятилетия быстрыми темпами развивается новый класс аналитических устройств, регистрирующих наличие тех или иных химических соединений в окружающей среде – химических сенсоров (датчиков). Создание

эффективных способов детектирования химических и биологических соединений с использованием сенсоров – одна из актуальных задач современной химии и наук о материалах. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, появление потребности быстрого, в режиме реального времени, детектирования широкого набора химических соединений (аналитов) в различных отраслях промышленности и в медицине. Во-вторых, простота использования химических сенсоров, исключение процедуры отбора и подготовки пробы, малые размеры и высокая эффективность энергопотребления [39–41].

Олигопроизводные пирролов обладают уникальными электронными свойствами, которые могут быть использованы для преобразования первичного диагностического отклика в аналитический оптический сигнал сенсора.

Химические сенсоры могут работать на принципах химических реакций и на физических принципах. В первом случае аналитический сигнал обусловлен химическим взаимодействием определяемого компонента с чувствительным слоем, который выполняет функцию преобразователя. Во втором случае измеряется физический параметр (коэффициент поглощения, эффективность излучения или отражения света, масса, проводимость и др.) [42].

На основе химических сенсоров разрабатываются сенсорные анализаторы, которые представляют собой приборы для определения какого-либо вещества в заданном диапазоне его концентраций.

В зависимости от характера отклика (первичного сигнала), возникающего в чувствительном слое химических сенсоров, их подразделяют на следующие типы:

- электрохимические (потенциметрические, кулонометрические и др.);
- электрические (полупроводниковые на основе оксидов металлов и др.);
- магнитные (датчики Холла, магниторезистивные полупроводниковые элементы и др.);
- термометрические;
- оптические (люминесцентные, спектрофотометрические и др.);
- биосенсоры (на основе различного биологического материала: ферментов, тканей, бактерий, антигенов, рецепторов и др.);

Оптические химические сенсоры являются одной из важнейших категорий химических сенсоров. В зависимости от типа оптических сенсоров их действие основано на принципах поглощения света, отражения и люминесценции.

Наиболее широко применяют анализ, основанный на фотолюминесценции, возбуждаемой УФ-излучением, источником которого служат ртутно-кварцевые и ксеноновые лампы, а также – лазеры. Регистрация люминесценции производится визуально и фотоэлектрическим способом (с помощью спектрофотометра). Характеристики фотолюминесценции позволяют сделать выводы о присутствии в исследуемых образцах определенных веществ и их концентрации. Количественный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции от количества люминесцирующего вещества.

Но как отмечают авторы [40], для целенаправленного поиска и изготовления оптических сенсорных материалов, необходимо иметь возможность регистрировать спектральные свойства и функциональные характеристики сенсорных материалов в контролируемых и воспроизводимых условиях. А потому, Хлебунов А.А. с соавторами в своей статье [40] представляют экспериментальный комплекс для изучения характеристик оптических сенсорных материалов на примере определения паров ацетона сенсорных материалов на основе Нильского Красного, сорбированного на гранулах силикагеля Lichrosorb Si. Структурная схема экспериментального комплекса представлена на рисунке 1.20.

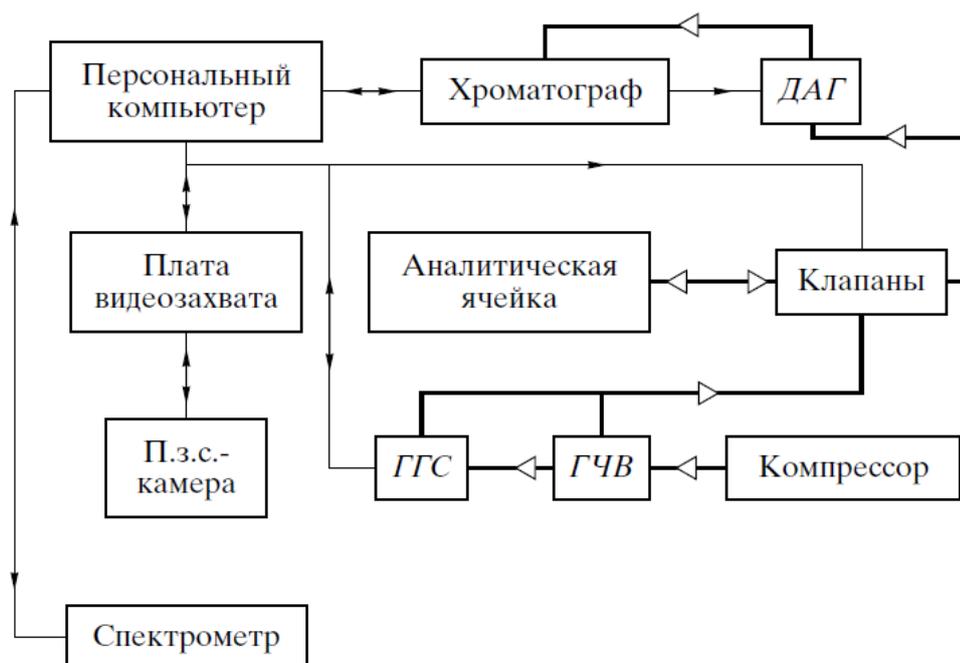


Рисунок 1.20 – Структурная схема экспериментального комплекса.

ГЧВ – генератор чистого воздуха, ГГС – генератор газовых смесей,

ДАГ – дозатор автоматический газовый [40]

Присутствие паров ацетона в аналитической ячейке наблюдали по падению интенсивности флуоресценции. Обработка данных позволяет определить время отклика и время релаксации сенсорного материала, предел обнаружения ацетона. Для вычисления временных характеристик сенсорного материала (СМ) экспериментальную зависимость $I_{fl} = f(t)$ аппроксимировали методом наименьших квадратов. Предел обнаружения (ПО) определяется минимальной концентрацией анализируемого вещества, дающей выходной сигнал, вдвое превышающий уровень флуктуационных помех. Для представленных в работе [40] СМ, ПО ацетона составил $11,5 \pm 0,5$ и $3 \pm 0,2$ мг/м³.

Сенсоры используются практически во всех отраслях науки и промышленности. Так, способность некоторых азотсодержащих соединений тушить флуоресценцию сенсорного материала, привело к созданию датчиков на взрывчатые вещества. В работе [43] приведен такой сенсорный материал на основе цинкового комплекса (salophen)Zn.

Большую актуальность приобрели работы по изучению свойств краун-соединений, способных под воздействием света подвергаться обратимым структурным изменениям, влияющим на селективность и эффективность связывания субстрата. Возможные сферы применения таких соединений включают фотоуправляемый ионный транспорт, фоторегулируемую экстракцию и разделение ионов, ионопроводящие светочувствительные материалы для преобразования солнечной энергии и новых информационных технологий, фотопереключаемые молекулярные устройства для наноэлектроники. В работе [44] отмечено, что краун-соединения способны действовать как оптические молекулярные сенсоры или фотоуправляемые рецепторы по отношению к катионам металлов и аммония.

Краун-соединения с наиболее ярко выраженными ионохромными свойствами можно разделить по механизму цветовых изменений на три основные группы:

- системы на основе донорно-акцепторных хромофоров с сильным электронным сопряжением между донорным и акцепторным фрагментами;
- системы, в которых образование комплекса катион-макроцикл способствует отщеплению протона в хромофорном фрагменте;
- системы на основе термических реакций изомеризации и перегруппировки.

Так, к примеру, протонные хромоионофоров характеризуются катион-индуцированными батохромными изменениями в спектре поглощения, которые связаны с переходом хромофорного фрагмента в анионную форму вследствие отщепления протона.

А если объединить краун-эфир с фталоцианинами или порфиринами [45], то можно получить наноразмерные упорядоченные архитектурные ансамбли, состоящие из нескольких десятков гетероядерных макроциклических комплексов, расположенных друг над другом, образуя стопы. При этом центральный порфириновый канал, это канал электронной проводимости, а периферийные каналы на основе краун-эфиров – это каналы ионной проводимости. Поскольку

эти мономолекулярные ансамбли объединены слабыми межмолекулярными связями в устойчивые системы – стопки, они дают быстрые, чувствительные отклики на слабые энергетические, электрические или световые воздействия, которые легко регистрируются и управляются. Высокочувствительные селективные отклики на электролюминесцентные характеристики этого класса веществ на различные примеси позволяют разрабатывать эффективные сенсоры для медицинских целей.

Для предсказания каких-либо полезных в сенсорике свойств для потенциальных сенсорных материалов можно использовать квантово-химические расчеты молекул. Так, хорошим примером служит работа [46], где авторами была проведена корреляция между квантово-химическими расчетами (на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием) и экспериментом.

Из приведенного обзора литературы по сенсорам можно сделать вывод о том, что сейчас активно ведутся поиски новых сенсорных материалов. Дипиррометены и их производные обладают весьма различными хромофорными свойствами в ионной и нейтральной форме, а также в растворителях различной полярности, а потому могут быть перспективными в качестве сенсорных материалов на амины и другие сильные основания, а также на полярность среды [41].

1.3.4 Применение в медицине

Одним из перспективных направлений использования пиррометенов в медицине является фотодинамическая терапия лечения вирусов и онкологических заболеваний [47].

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – часть фотохимиотерапии, при которой помимо света и препарата необходим кислород. Механизмы цитотоксического действия ФДТ были детально показаны в [48, 49] и представить их можно следующим образом. Введенные в организм молекулы фотосенсибилизатора избирательно фиксируются на мембранах опухолевых клеток и митохондриях.

Причем, максимальная концентрация препарата в тканях достигается через 24–72 часа. При облучении фотосенсибилизированной опухолевой ткани лазерным излучением происходит переход нетоксичного триплетного кислорода ($^3\text{O}_2$) в синглетный ($^1\text{O}_2$) кислород, обладающий выраженным цитотоксичным действием, что приводит к разрушению клеточных мембран опухолевых клеток (рисунок 1.21). Синглетный кислород, несмотря на короткое время действия, успевает полностью разрушить опухолевые клетки. При этом цитотоксический эффект зависит от концентрации фотосенсибилизатора, глубины проникновения света в ткани опухоли.

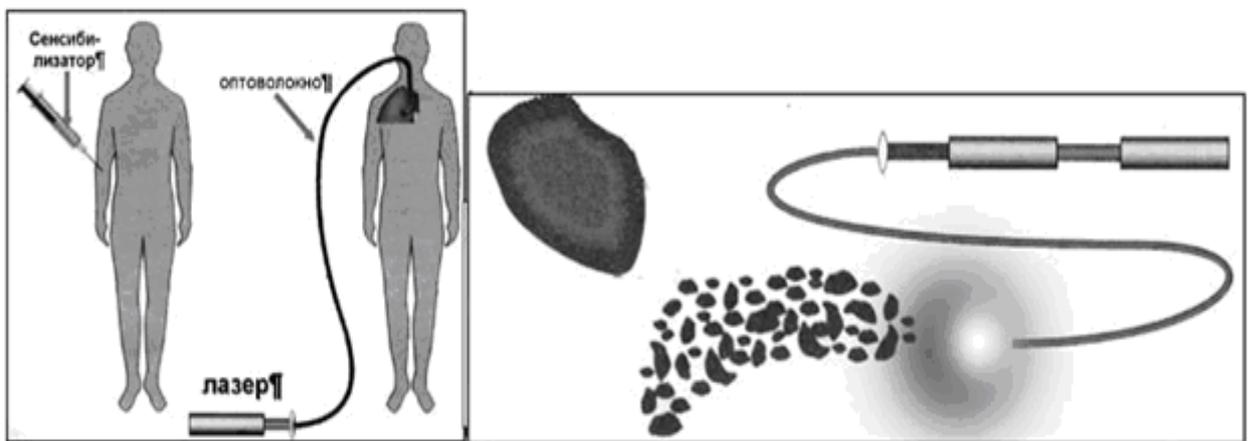


Рисунок 1.21 – Схема выполнения фотодинамической терапии

Хотя концентрация фотосенсибилизатора в нормальных тканях низкая, в течение нескольких недель может наблюдаться их повышенная чувствительность к солнечному свету. До конца девятнадцатого века фототерапия все еще находилась на стадии становления. Первые научные исследования в области медицинского применения света были сделаны в Копенгагене датским физиком Н. Р. Финсеном. Самым важным его открытием стала возможность применения солнечного света или света, получаемого от угольной дуги, для лечения туберкулезной волчанки (туберкулезного поражения кожи). Это открытие получило широкое признание. В Копенгагене был основан названный в честь Финсена Институт Медицинского Света, а в 1903 году автору изобретения была вручена Нобелевская премия за его работы по фототерапии. С тех пор он заслуженно считается основателем этой дисциплины. В 30-х годах прошлого века

Kautsky (Kautsky и de Bruijn, 1931; Kautsky et al., 1933; Kautsky, 1939) провел очень простые и элегантные эксперименты, показав, что оксидант, участвующий в реакции фотооксигенации, может быть газообразен. По мнению Kautsky возбужденный фотосенсибилизатор переводит молекулу кислорода в активное состояние [50]. Чтобы образовался «активный» (синглетный) кислород, надо чтобы при поглощении видимого света фотосенсибилизатор переходил в триплетное состояние, с которым будет взаимодействовать молекулярный (триплетный) кислород путем Т-Т переноса энергии, и, чтобы был высокий выход триплетов в фотосенсибилизаторе. Необходимы исследования для целенаправленного получения фотосенсибилизаторов с высоким выходом триплетных состояний.

Эта прогрессивная методика в последние годы получила распространение в развитых странах, во-первых, благодаря разработке специальных мягких лазеров, с помощью которых можно проводить терапию, не нагревая ткани, во-вторых, благодаря созданию нетоксичных фотосенсибилизаторов (используется также термин «фотосенситаза»), – препаратов способных накапливаться в патологически измененных тканях (точнее в их мембранах) и интенсивно выделять синглетный кислород под действием лазерного света. При лечении методом ФДТ пародонтита сначала на десну пациента наносится особый гель (фотосенсибилизатор), созданный на основе зеленой водоросли спируллины и представляющий собой концентрат растительного пигмента хлорофилла. «Зеленое лекарство» оказывает избирательное воздействие: оно как бы маркирует патогенные бактерии. Примерно через 5–10 минут гель смывают и начинают обрабатывать пародонтальные карманы светом лазера 1–2 минуты. Происходит фотохимическая реакция, в ходе которой хлорофилл распадается, образуя активный кислород, под воздействием которого патологические клетки и бактерии погибают. Данный механизм действия оказывает выраженный эффект в отношении патогенной бактериальной флоры полости рта и не затрагивает нормальную микрофлору. Вследствие этого, происходит восстановление физиологического равновесия между аэробной и анаэробной микрофлорой

полости рта в соотношении примерно 75 %:25 %. После лазерного воздействия на десне формируется особая фотокоагуляционная пленка, которая, как биологическая повязка, предохраняет ткань от повторного внедрения болезнетворных бактерий и способствует закрытию пародонтальных карманов. Часто даже одного сеанса бывает достаточно, чтобы снять воспаление и кровоточивость десен. Рекомендуется проведение 2–3 сеансов ФДТ. Данный высокотехнологичный метод лечения пародонтита имеет ряд существенных преимуществ перед традиционными методами лечения. Исключается необходимость применения антисептических препаратов и антибиотиков, что предотвращает возникновение нежелательных побочных эффектов у пациента, вплоть до возникновения и дальнейшего развития аллергических реакций на применяемые антибиотики. Как правило, при использовании врачом технологии ФДТ отпадает необходимость в хирургических методах лечения пародонтита. Согласно множеству опубликованных в Европе клинико-статистических данных, этот консервативный метод показывает очень высокую степень эффективности (более 92 %) в этиопатогенетическом лечении хронического пародонтита по сравнению с антибиотикотерапией, хирургическим методом, ультразвуковой и озонотерапией.

При терапевтическом лечении ФДТ используется как простой и легко контролируемый метод дезинфекции, позволяющий стоматологу быстро уничтожать бактерии, создавая тем самым оптимальные условия для дальнейшего выполнения реставрации и повышая результаты в большом количестве случаев. Еще в 1990 г. сотрудники Eastman Dental Institute (E.D.I.), Лондон, профессора M. Wilson и G. Pearson доказали, что ФДТ может убивать все бактерии, обнаруженные в ротовой полости при инфицировании дентина, корневых каналов, болезнях периодонта, устраняя тем самым саму причину возникновения наиболее распространенных болезней полости рта. На основе принципов ФДТ создан оптимальный метод лечения (Фотоактивируемая дезинфекция – ФАД), приводящий к уничтожению практически всех бактерий в корневых каналах и кариозных поражениях. Клинические испытания подтвердили, что ФДТ является

новым мощным инструментом в борьбе с инфекцией полости рта. ФДТ процедуры занимают не больше 1–3 минут. В корневых каналах: после инструментальной подготовки и промывания раствор фотосенсибилизатора вводится в канал, там оставляется на 60 сек. и затем активируется светом лазера при помощи эндонаконечника в течение 150 сек. В результате стоматолог получает полость канала, абсолютно свободную от бактерий и готовую к obturации.

При кариесе: после удаления мягкого деминерализованного дентина оставшаяся инфицированная поверхность поражения обрабатывается фотосенсибилизатором в течение 30 сек., а затем с помощью кариес-наконечника активизируется на 60 сек., оставляя свободную от бактерий структуру, готовую к реставрации. При традиционном лечении часто приходится жертвовать окружающими тканями во избежание возникновения вторичного кариеса. Так как фотосенсибилизатор (ФАД-раствор) пропитывает деминерализованный дентин, при активации раствора бактерии в такой дентине «убиваются», и, следовательно, меньше тканей приходится убирать при подготовке полости. Важным моментом, значительно повышающим надежность лечения, является использование ФДТ при запечатывании фиссур (все зубы с поверхностью, рассеченную бороздками и канавками (фиссурами), особенно подвержены кариесу, поскольку глубокие фиссуры создают бактериям полости рта хорошие условия для того, чтобы закрепиться) и обработке поверхностей перед фиксацией коронок. Таким образом, ФДТ является универсальным инструментом, позволяющим устранить эндодонтические и кариозные инфекции просто, быстро и эффективно, значительно улучшая стандартное лечение. Методом ФДТ проводится и самое щадящее отбеливание зубов. В его основе лежит эффект осветления зубов за счет процесса окисления пигментированных пятен эмали под воздействием лазерного излучения на ткани зуба, обработанные фотосенсибилизатором на основе хлорина Е. Принцип работы ФДТ заключается в следующем: фотосенсибилизатор наносится на обрабатываемую поверхность, далее пациент сидит в специально изготовленной съемной капе 10–15 мин., после чего производится обработка

поверхности зуба низкоинтенсивным лазерным излучением видимого диапазона спектра. При этом возникает поглощение светом фотосенсибилизатора, приводящее к резонансному возбуждению растворенного в тканях кислорода, переводя его в синглетное (активное) состояние, в результате чего происходит окислительная реакция, приводящая к гибели микробной флоры, а также распаду пигментированных пятен в верхних слоях эмали, и зубы приобретают свою естественную природную белизну. Следует отметить, что эта методика, пожалуй, единственная в мире не вызывает гиперчувствительности эмали зубов во время процедуры и после нее, что позволяет применять ее пациентам с повышенной чувствительностью, оголенными шейками зуба, гингвитом, пародонтитом, то есть тем, кому противопоказано традиционное химическое отбеливание. К тому же, клинически доказано, что после проведения отбеливания методом ФДТ эмаль зубов существенно укрепляется [51].

В настоящее время создаются сверхчувствительные флуоресцентные сенсоры и метки, позволяющие не только визуализировать в живом организме органы, новообразования или места скопления определенных белков, но и оценить активность протекающих в них биохимических процессов. Ведется разработка ряда специфичных инструментов на основе флуоресцентных белков для применения в иммунологических и нейробиологических исследованиях. Целью таких работ является получение сверхчувствительных флуоресцентных наносенсоров для определения *in vivo* таких биологически важных катионов, как межклеточный кальций или специфических молекул, например, АТФ.

Также известно, что пиррометеновые красители, внедренные в полиметилметакрилат, используются в качестве полимерного оптического элемента (ПОЭ) в высокоэнергетических медицинских лазерах фирмы Континуум [52]. Такие лазеры нашли широкое клиническое применение в медицинской практике. В частности, в дерматологии и косметической хирургии твердотельные лазеры с хорошими клиническими результатами используются для удаления татуировок, пигментных пятен, волос, обработки кровеносных сосудов, следов повреждения кожи и т.д.

Большой интерес для науки и практики представляют гибридные материалы, полученные путем взаимодействия борфторидных производных дипиррометенов, имеющих ценные физико-химические характеристики, в частности, спектральные и фотофизические, с природными и синтетическими полимерами. Это подчеркивает возможность, с одной стороны, создания новых перспективных материалов, с другой – позволяет детализировать представления о механизмах взаимодействия низкомолекулярных соединений с полимерами. Последнее позволяет проводить скрининг лекарственных препаратов на противораковую, антиоксидантную и др. виды биологической активности [53].

Вывод по разделу 1

На основе анализа литературных данных по теме исследования дипиррометеновых комплексов и их аналогов широко освещены как фундаментальные аспекты, так и вопросы практического применения.

Показано, что молекулярная структура данных комплексов, содержащая ароматическую систему, объединяющую пиррольные циклы, представляет широкие возможности для координации ионов металлов р- и d-элементов. Представленные способы синтеза дипиррометенатов указывают на значительный успех в данной области. Однако на сегодняшний день отсутствуют систематические знания в вопросе исследования физико-химических свойств металлокомплексов дипиррометенов, в частности цинковых производных.

Различные области применения дипиррометеновых комплексов свидетельствуют о высоком интересе научного и промышленного сообщества к данному классу соединений. Следует отметить, что ряд красителей уже применяется рядом коммерческих фирм, другие же комплексы напрямую демонстрируют возможные пути реализации идей создания современных оптических устройств на их основе. Тем не менее, до настоящего времени в литературе практически не упоминаются данные об исследовании зависимости «структура» – «свойство», хотя именно это является ключевым моментом в вопросе успешного практического применения.

Таким образом, изучение влияния структуры лиганда и природы комплексообразователя на физико-химические свойства дипиррометеновых комплексов, в частности цинка, является актуальным и соответствует интересам мирового сообщества.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования был выбран ряд новых производных цинковых комплексов дипиррометенов с заместителями различного строения. Структурные формулы и обозначения изученных соединений приведены на рисунке 2.1.

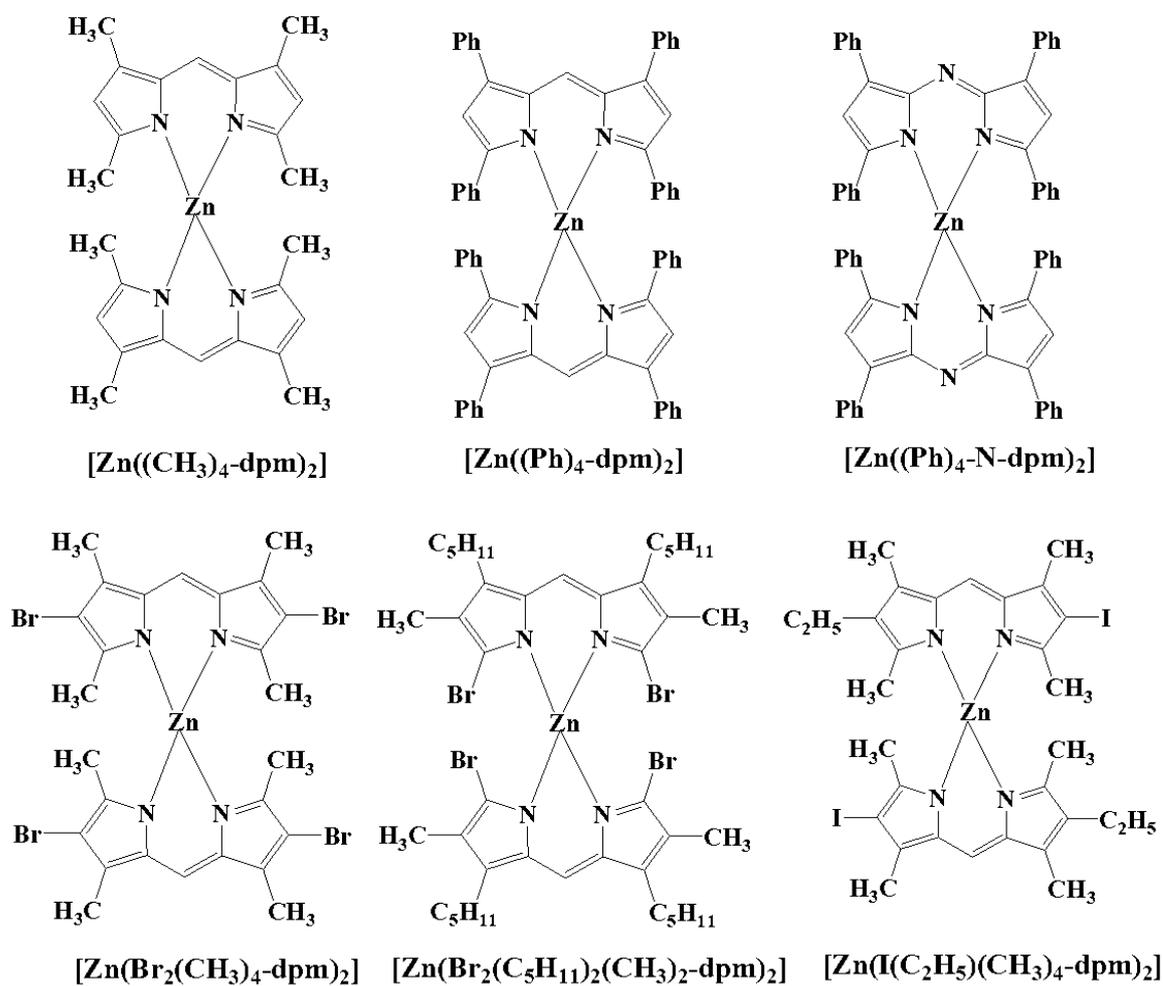


Рисунок 2.1 – Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Следует отметить, что обозначения, используемые в данной работе, не являются общепринятыми и применяются для краткости только в рамках этой работы. Синтез и подтверждение структуры исследуемых соединений методами масс-спектрометрии, ИК- и ПМР-спектроскопии проведены в Институте Химии

Растворов РАН (ИХР РАН) и Ивановском государственном химико-технологическом университете (ИГХТУ). В случаях, когда результаты по синтезу не были опубликованы ранее, синтез приводится непосредственно в наших общих статьях по изучению фотоники, где приводится синтез $[Zn(dpm)_2]$ и дифторборатных комплексов с одинаковыми *dpm*-лигандами. Согласно принятой номенклатуре дипиррометеновых соединений, мостиковое положение называют мезо-положением по аналогии с номенклатурой порфиринов. Таким образом, в изученном ряду соединений представлены алкил-, фенил-, фенил-аза- и галогензамещенные цинковые комплексы дипиррометенов. Такой широкий набор лигандов позволит всесторонне рассмотреть и характеризовать вопрос влияния строения комплекса на проявляемые физико-химические свойства.

В качестве растворителей использовались этанол и циклогексан квалификации химически чистый. Для изучения стабильности дипиррометенатов в протондонорных растворителях использовались добавки HCl (33 % раствор 10.8 М, (квалификации особо чистый)).

Поскольку фосфоресценция галогенированных дипиррометенатов наблюдается только в твердых средах (замороженные растворы, твердые матрицы), то для наблюдения тушения фосфоресценции дипиррометенатов кислородом (для создания сенсорных сред на кислород) наряду с замороженными этанольными растворами были сформированы твердотельные пористые образцы на основе метилцеллюлозы (МС-100, Rea Chem) (рисунок 2.2), окрашенные эффективно фосфоресцирующими галоген дипиррометенатами. Порошок МС-100 прессовался в форме таблеток толщиной около 1 мм и диаметром около 7 мм, которые затем пропитывались растворами галоген дипиррометенатов в этаноле либо циклогексане с концентрациями 10^{-5} , 10^{-4} и 10^{-3} М с последующей сушкой на воздухе в течение суток [41, 54]. За время сушки полимер в растворе практически не набухал, поскольку объем растворителя был недостаточен (0.15 мл). После пропитки объем таблеток увеличивался не более чем на 20 %.

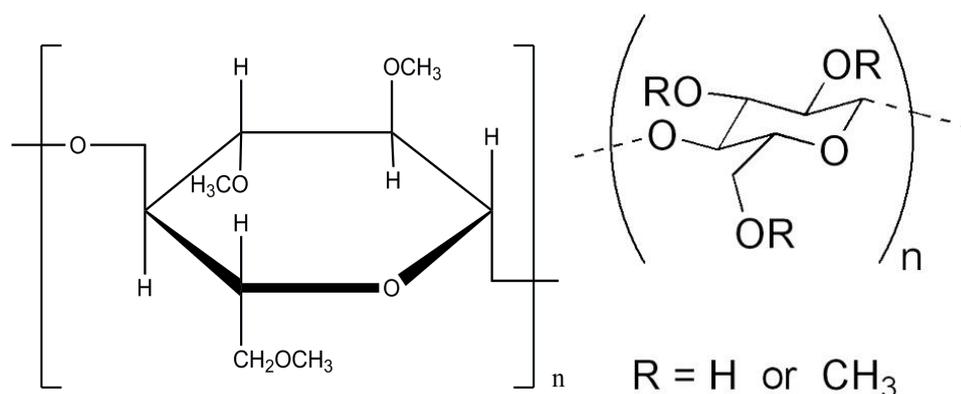


Рисунок 2.2 – Структурная формула метилцеллюлозы

2.2 Методы исследования

2.2.1 Спектрально-люминесцентные свойства растворов дипиррометенатов

Спектрально-люминесцентные свойства жидких и замороженных растворов исследованных дипиррометенатов (стационарные спектры поглощения и флуоресценции, фосфоресценции, замедленной флуоресценции, спектры возбуждения люминесценции) получены с высокой точностью: ± 0.5 нм и ± 3 % по интенсивности – с использованием спектрометра CM 2203 (SOLAR, Беларусь) и спектролюминометра Cary Eclipse (Varian, Австралия) с криостатом Optistat DN. Полностью управляемый от компьютера спектрометр CM 2203 для ультрафиолетовой и видимой области спектра, обеспечивающий высокочувствительные и стабильные измерения спектров возбуждения, испускания, синхронных, поляризации, температурных, квантового выхода излучения, поглощения жидких и твердых образцов. Производитель – Solar (Беларусь) [55, 56]. Спектрометр CM 2203 предназначен для анализа поглощения и излучения ультрафиолетовой и видимой области спектра (рисунок 2.3). Источником света служит ксеноновая дуговая лампа (150 Вт) высокого давления. Она обеспечивает почти непрерывный спектр излучения в области 200–800 нм. Монохроматизация светового потока в спектрофлуориметре осуществляется дифракционными решетками. В качестве приемников света используются

фотоумножители. Для размещения кювет служит однопозиционный термостатируемый термоэлементом Пельтье кюветодержатель с возможностью перемешивания исследуемых растворов с помощью магнитной мешалки. В отделении для размещения образцов при необходимости могут быть установлены поляризаторы, произведен быстрый демонтаж кюветодержателя и установка вспомогательных модулей: держателя для твердых образцов, криостата, хроматографической приставки, проточной кюветы.

Измерительные функции:

- измерение спектров испускания, возбуждения, поляризации, поглощения и пропускания;
- кинетические измерения на одной, двух, трех длинах волн;
- измерения относительного квантового выхода;
- многоволновые измерения люминесценции и поглощения;
- измерение спектров зависимости люминесценции от температуры;
- коррекция спектров возбуждения и испускания;
- дифференцирование, интегрирование, сглаживание, интерполяция;
- представление спектров в шкале длин волн или волновых чисел;
- арифметические действия между спектрами;
- автоматический поиск максимумов и минимумов в спектре;
- автоматический и ручной выбор масштаба изображения;
- создание и хранение методик с последующим выполнением по ним конкретных заданий.

Высокая чувствительность, надежность, широкая спектральная область работы и универсальный набор измерительных и программных функций обеспечивают применение спектрометра СМ 2203 в различных областях: медицине, биохимии, фармакологии, пищевой промышленности, экологии, химии, криминалистике (измерения на уровне следов аминов, аминокислот, витаминов, ароматических углеводов, ферментов и других веществ).

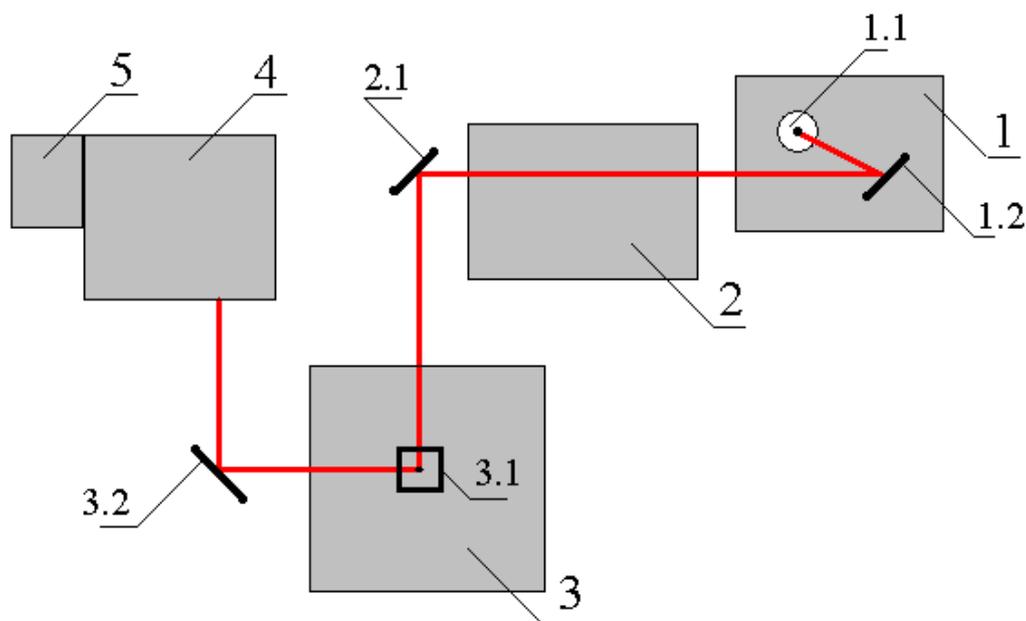


Рисунок 2.3 – Оптическая схема спектрометра «СМ2203»:

1 – осветитель, 1.1 – источник излучения, 1.2 – эллипсоидное фокусирующее зеркало, 2 – монохроматор возбуждения; 2.1 – тороидальное зеркало, 3 – кюветное отделение, 3.1 – кювета с образцом, 3.2 – тороидальное зеркало, 4 – монохроматор регистрации; 5 – фотоприемное устройство

Спектры люминесценции при комнатной температуре (300 К) и температуре жидкого азота, а также спектры возбуждения люминесценции (77 К) измерены на спектрофлуориметре Cary Eclipse с криостатом Optistat DN («Oxford Instrument») [57]. Данный прибор создан с применением полностью отражающей оптики с кварцевым покрытием. Геометрия горизонтального пучка обеспечивает максимальную эффективность светоотдачи освещенной части пробы, а применение оптики Шварцшильда - максимальную эффективность использования источника света.

Принципиальная оптическая схема спектрофлуориметра Cary Eclipse представлена на рисунке 2.4.

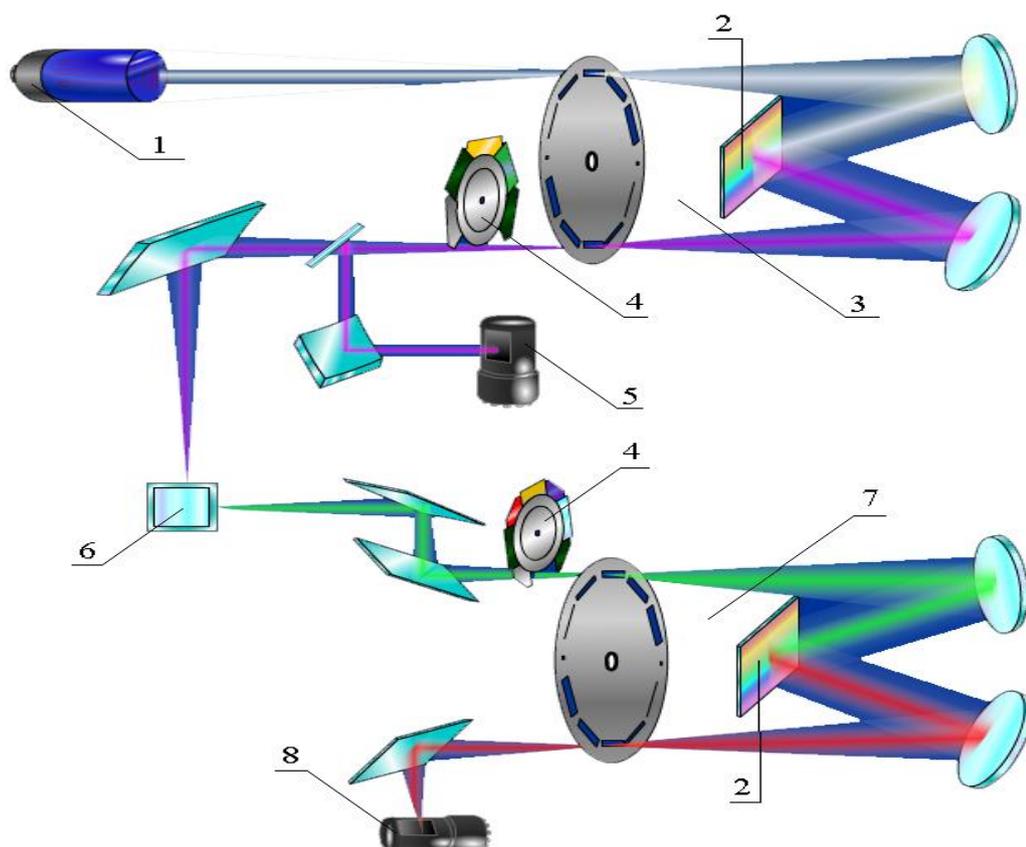


Рисунок 2.4 – Оптическая схема спектрофлуориметра «Cary Eclipse»:
 1 – импульсная Хе-лампа с длительностью импульса 2–3 мкс; 2 – дифракционные решетки; 3 – монохроматор возбуждения люминесценции; 4 – фильтры; 5 – анализатор интенсивности падающего излучения (кремниевый диод); 6 – кювета с образцом; 7 – монохроматор регистрации люминесценции; 8 – фотоэлектронный умножитель

В Cary Eclipse используется пульсирующая ксеноновая лампа с продленным временем жизни. Лампа включается только в момент сбора данных, что позволяет работать с пробами, которые могут разрушаться под действием света. Сочетание мощности светового импульса лампы со светособирающей оптикой Шварцшильда обеспечивает максимальную чувствительность прибора, повышает светоотдачу более чем в 100 раз и дает возможность работать даже при открытом кюветном отделении. Высокая скорость сканирования позволяет собирать полный спектр менее чем за 30–40 секунд, экономит время исследователя и дает возможность изучения быстрых процессов. Более 50 лет название Cary

ассоциируется с референсным сканирующим спектрофотометром высочайшего класса. Недавно семейство Cary пополнилось. Cary Eclipse – первая разработка фирмы Varian в области спектрофлуориметрии – вобрал в себя все лучшие черты, характерные для спектрометров Cary. Новый спектрофлуориметр с двумя сверхбыстрыми сканирующими монохроматорами построен на основе пульсирующей ксеноновой лампы и оптики Шварцшильда. Cary Eclipse разрабатывался как спектрофлуориметр широкого профиля для проведения исследовательских работ и рутинных измерений, обладающий максимальной чувствительностью, скоростью и мощным пакетом программного обеспечения, превосходящим все современные аналоги. Прибор дает возможность сбора 80 точек в секунду в режиме флуоресценции, что необходимо для изучения быстрых кинетических процессов. В режиме фосфоресценции сбор данных проводится каждую микросекунду. Чувствительность Cary Eclipse позволяет определять пикомольные (10^{-9} М) концентрации в пробах малого (0.5 мл в стандартной кювете) объема. Геометрия горизонтального пучка обеспечивает максимальную эффективность светоотдачи освещенной части пробы, а применение оптики Шварцшильда – максимальную эффективность использования источника света [38]. Малые размеры (60 x 62.5 x 27.5 см) облегчают установку и работу прибора в лабораторных условиях, а большое кюветное отделение (19.8 x 27.3 x 20.5) позволяет без проблем устанавливать в прибор различные приставки и нестандартные образцы. Cary Eclipse создан с применением кварцевой полностью отражающей оптики. Как и во всех спектрофлуориметрах серии Cary, оптические компоненты смонтированы на трехмерной стальной базе для повышенной стабильности при проведении измерений. Вес прибора – 30 кг. В Cary Eclipse используется пульсирующая ксеноновая лампа с продленным временем жизни, аналогичная источнику света спектрометра Cary 50. Лампа включается только в момент сбора данных, что позволяет работать с фотолabileными пробами. Сочетание мощности светового импульса лампы со светособирающей оптикой Шварцшильда обеспечивает максимальную чувствительность прибора, повышает светоотдачу более чем в 100 раз и создает световую иммунность к комнатному

освещению при открытом кюветном отделении. Высокая скорость сканирования позволяет собирать полный спектр менее чем за 3 секунды, экономит время исследователя и дает возможность изучения быстрых процессов. Встроенные турели с набором оптических фильтров, подбираемых программно или автоматически, максимизируют соотношение сигнал/шум и позволяют работать с пиками на втором порядке дифракции. Отличительной особенностью Cary Eclipse является уникальное 32-битное программное обеспечение, работающее в операционной среде Windows 2000/XP Pro. Оболочка ПО подобна программному обеспечению спектрометров УФ-видимой и ближней ИК части спектра серии Cary и обеспечивает полный контроль аналитических параметров прибора, сбор, хранение и обработку получаемых результатов. В состав ПО также входят индивидуальные пакеты Scan, Kinetics, Lifetimes, Concentration и Validation. Язык программирования ADL позволяет легко трансформировать спектрометр в анализатор под конкретные типы задач. Экстенсивная система контекстных подсказок включает в себя значительное количество компьютерных фильмов, иллюстрирующих работу с прибором, приставками и программным обеспечением. Cary Eclipse имеет широкий набор приставок. Наиболее важные из них – микропланшетный считыватель, четырехпозиционный кюветодержатель, датчик температуры, приставка для измерения быстрых кинетических процессов, поляризатор.

2.2.2 Сенсорные характеристики

Сенсорные характеристики галогенированных дипиррометенатов в твердотельных образцах для определения концентрации кислорода в газовой смеси измерялись с помощью модифицированного спектрометра SM 2203 [54, 58]. Установка состоит из устройства формирования потока газовой смеси (УФПГС-4), газовой кюветы с исследуемым образцом, которая размещалась в кюветном отделении SM 2203, работающем в режиме спектролюминометра, и

персонального компьютера, управляющего всей установкой в целом (рисунок 2.5).

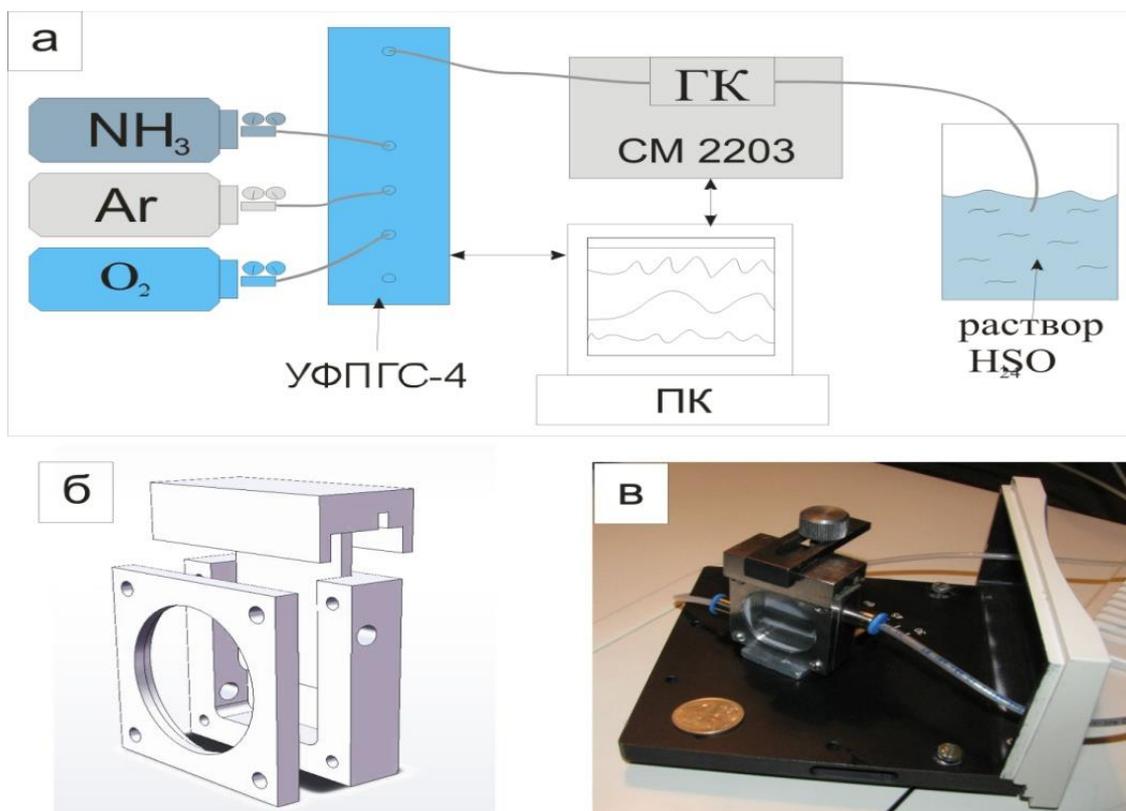


Рисунок 2.5 – а) Схема установки для исследования сенсорных свойств люминофоров на основе спектрофотометра СМ 2203; б) схема газовой кюветы; в) фотография снятой газовой кюветы

Принцип работы УФПГС-4 заключается в создании потоков исходных газов с заданным объемным расходом (мл/мин) и их перемешивания до однородного по составу потока газовой смеси. В УФПГС-4 используются регуляторы расхода газов, имеющие большой динамический диапазон регулировки потока и малое время установления заданного значения величины потока. Устройство оснащено USB-интерфейсом и управляется персональным компьютером.

Основные технические характеристики УФПГС-4 приведены ниже:

- входное давление исходных газов: 0,5...0,6 МПа (5...6 атм);
- выходное давление газовой смеси: 0...0,3 МПа (0...3 атм);
- количество исходных газов 4;
- диапазон расходов газов: 0,1...1300 см³/мин;

- диапазон концентрации компонентов газовой смеси: от 10 ppm до 10 % (с предварительно разбавленными смесями) от 100 ppm до 100 % с чистыми газами;
- погрешность задания и регулирования состава и расхода газовой смеси: не более 2 %.

В качестве газа-аналита в данном случае использовался чистый кислород (99.8 %) или его смесь с чистым аргоном (99 %), подаваемым из баллонов под давлением.

Образцы сенсорного материала (твердотельные матрицы, окрашенные производными дипиррометенатов), помещают в герметичную газовую кювету, сделанную из нержавеющей стали с отполированной внутренней поверхностью. В боковых стенках кюветы сделано два отверстия для подачи и вывода газовой смеси, в переднюю стенку вмонтировано кварцевое стекло, через которое проходит возбуждающее излучение и излучение от люминесцирующего образца. Регистрация люминесцентного излучения осуществляется под углом 60° к возбуждающему излучению. Элементы газовой системы, соединены между собой с помощью полиэтиленовых трубок с внутренним диаметром 1 мм.

2.2.3 Определение устойчивости в протонодонорных растворителях

Стабильность ряда комплексов в протонодонорных средах изучалась в подкисленных этанольных растворах. Для этого готовилась серия растворов каждого соединения с одинаковой концентрацией комплекса и разными концентрациями кислоты HCl (от 10^{-4} до 40–50 %, пока наблюдались изменения в спектрах). По изменениям в спектрах поглощения строились кривые титрования: зависимость $(A_x - A_{\min}) / (A_{\max} - A_{\min})$ на выбранной длине волны от $-\lg[\text{HCl}]$ определялись характеристики стабильности для S_0 состояния. По изменениям в спектрах флуоресценции строились кривые титрования: зависимость $(I_x - I_{\min}) / (I_{\max} - I_{\min})$ на выбранной длине волны от $-\lg[\text{HCl}]$, по которым определялись характеристики стабильности для $S_1^{\text{фл}}$ состояния [59, 60].

2.2.4 Измерение квантовых выходов фотопревращений

Фотохимические (квантовый выход фотопревращений) характеристики изучались при возбуждении второй ($\lambda = 532$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 15$ нс) и третьей ($\lambda = 355$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 12$ нс) гармониками Nd:YAG-лазера (LQ129, и LQ529 («Solar»)), соответственно, с горизонтальным и вертикальным направлением колебаний электрического вектора, соответственно, в излучении соответствующей гармоники).

Nd:YAG лазер — твердотельный лазер. В качестве активной среды используется алюмоиттриевый гранат («YAG», $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) с добавками неодима (Nd) (рисунок 2.6). Благодаря большой теплопроводности и однородности алюмоиттриевых кристаллов, в АИГ-Nd-лазерах легко реализуется непрерывный режим работы. Генерация происходит на длине волны 1064 нм. Однако наибольшую мощность можно получить при работе в режиме модуляции добротности. Благодаря большой мощности, из импульса с длиной волны 1064 нм на нелинейном кристалле можно получить импульс с длиной волны вдвое, втрое, вчетверо (и т. д.) короче, например: 532 нм, 355 нм, 266 нм, 213 нм и т.д. [61, 62].



Рисунок 2.6 – YAG -Nd лазер

Одной из очевидных преимуществ лазера является его абсолютная механическая стабильность и устойчивость (рисунок 2.7).

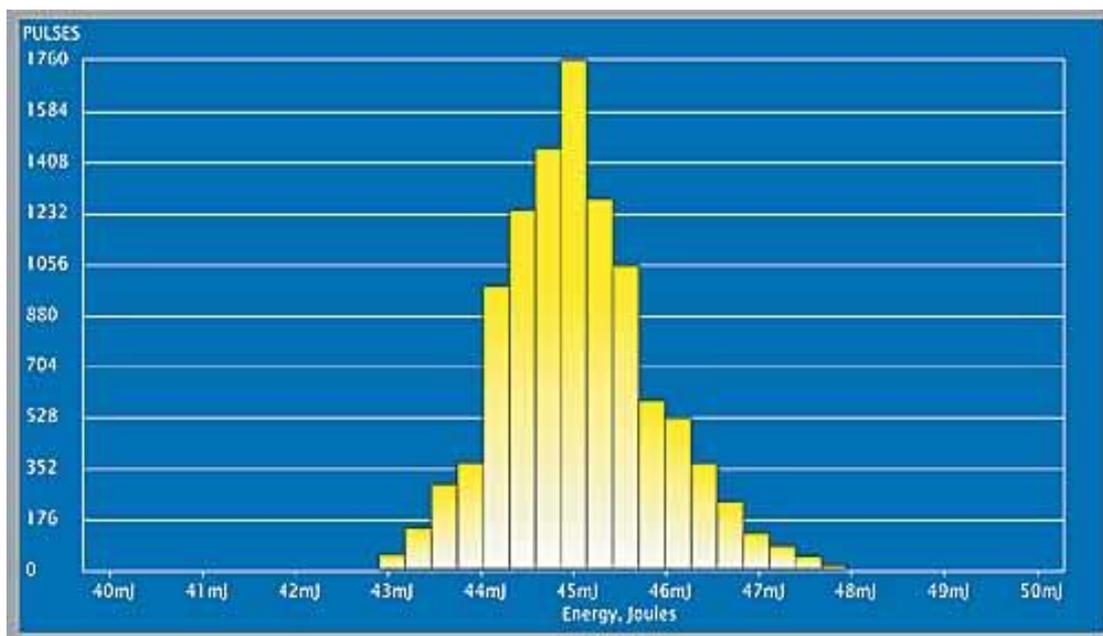


Рисунок 2.7 – Гистограмма стабильности импульса излучения YAG-Nd лазера с генератором третьей гармоники. Длина волны лазерного излучения 355 нм, частота следования импульсов 50 Гц

Принципиальная схема экспериментов с использованием лазерного возбуждения представлена на рисунке 2.8.

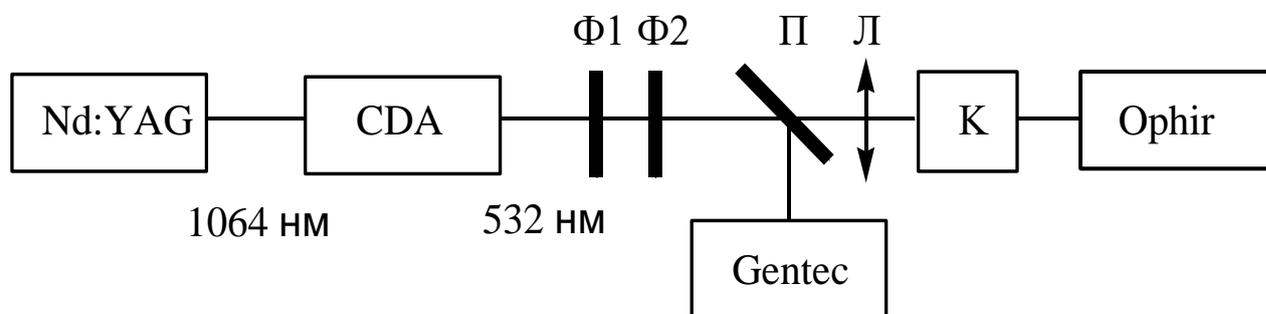


Рисунок 2.8 – Схема экспериментальной установки для исследования поглощения при различных интенсивностях возбуждающего излучения на длине волны 532 нм. CDA – нелинейный кристалл с термостатом, Φ1 – фильтр для отсекающего излучения с $\lambda = 1064$ нм, Φ2 – нейтральные фильтры для изменения интенсивности излучения второй гармоники, П – делительная пластина, Л – длиннофокусная линза ($f = 250$ мм), К – кювета с исследуемым раствором ($l = 10$ мм), Nova II («Ophir Optronics» Израиль) и Duo («Gentec Electro-Optics, Канада») – измерители энергии лазерного излучения

2.3 Аналитическая обработка результатов

На основании измеренных спектров поглощения и флуоресценции определялись следующие спектроскопические величины:

- 1) Показатель поглощения (экстинкция ε):

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl = A \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{A}{cl}, \quad (2)$$

где I_0, I – интенсивности падающего и прошедшего света;

C (моль/л) – концентрация раствора;

ℓ – толщина кюветы (поглощающего слоя);

A – оптическая плотность.

2) Измерение относительного квантового выхода основано на том, что площади под кривыми истинных спектров люминесценции (неизвестного соединения и соединения-стандарта) пропорциональны общему количеству квантов люминесценции. В качестве соединения-стандарта при определении квантового выхода флуоресценции использовались этанольные растворы R6G и незамещенного родамина, а также растворы $(Ph)_4BODIPY$ и $Ph_4\text{-aza-BODIPY}$. Квантовый выход люминесценции неизвестного соединения может быть получен по формуле 3:

$$\gamma_{\text{фл}} = \gamma_{\text{фл}}^{\text{ст}} \cdot [S_X/S_{\text{ст}}] \cdot [A_{\text{ст}}/A_X]_{\lambda_{\text{возб}}} \cdot [n_X/n_{\text{ст}}]^2, \quad (3)$$

где S_X и $S_{\text{ст}}$ – площади под кривыми истинных спектров люминесценции неизвестного соединения и соединения-стандарта, соответственно;

$A_{\text{ст}}$ и A_{XX} – оптические плотности на выбранной длине волны возбуждения для стандарта и неизвестного соединения, соответственно;

n и $n_{\text{ст}}$ – показатели преломления растворителей для неизвестного соединения и соединения-стандарта, соответственно.

3) Определение времени жизни фосфоресценции и замедленной флуоресценции определяем из тангенса угла наклона функции, построенной в координатах $(\ln I(t))$, где t – время задержки (delay time) измеряемого долгоживущего излучения (>100 мкс) при выбранной длине волны регистрации и возбуждения. Соответствующие данные получаем на спектрофлуориметре Cary Eclipse.

4) Определение сенсорных характеристик.

Для слабо флуоресцирующих производных дипиррометенатов ($M(dpm)_n$, где M -комплексообразователь), имеющих высокий выход Т-состояний, на этой установке (модифицированном СМ 2203) изучалась возможность тушения триплетов кислородом для последующего создания сенсорных сред на кислород [41]. На примере ранее изученных порфиринов было показано, что при комнатной температуре растворы порфиринов [63, 64], даже обескислороженные, не фосфоресцируют или фосфоресцируют слабо, поскольку высока вероятность безызлучательной конверсии Т-состояний путем Т-Т аннигиляции при броуновском движении [54]. В замороженных растворах и твердотельных матрицах при комнатной температуре фосфоресценция порфиринов и дипиррометенатов проявляется интенсивно только в обескислороженных средах, где Т-Т-аннигиляция низка из-за отсутствия или незначительности броуновского движения, а тушение за счет взаимодействия с кислородом отсутствует из-за отсутствия кислорода (остаточная малая концентрация кислорода: $C < 10^{-5}$ М). При наличии кислорода-тушителя в окружении Т-возбужденного дипиррометената процесс тушения осуществляется в соответствии с уравнением (4):



Здесь в левой части уравнения приведен триплетный комплекс столкновений Т-возбужденного дипиррометената с невозбужденным кислородом, в процессе существования которого происходит разрешенный перенос энергии от триплетно-возбужденного дипиррометената ${}^3T(M(dpm)_n)$ к кислороду в основном (триплетном 3O_2) состоянии. Это приводит к уменьшению квантового выхода

фосфоресценции дипиррометената с возможным образованием синглетного кислорода $^1\text{O}_2$. Этот процесс описывается уравнением Штерна-Фольмера [78, 79] (5)

$$I_0/I_Q = 1 + K_Q[Q] \quad (5)$$

где I_0 и I_Q интенсивность люминесценции при отсутствии тушителя ($[Q] = 0$) или при его концентрации $= [Q]$, K_Q – динамическая константа тушения. При постоянной константе тушения, которая в данном случае совпадает с константой Штерна-Фольмера, зависимость I_0/I_Q от $[Q]$ должна быть линейной, что позволит определить концентрацию тушителя – кислорода по относительному уменьшению интенсивности фосфоресценции дипиррометената [41]. Нарушение линейности в этой зависимости в некоторых случаях при изменении $[Q]$ от 0 до 100 % связано с микронеоднородностями твердотельных окрашенных матриц и нарушением проницаемости матрицы для кислорода, как было отмечено в [65]. Тем не менее, на практике из зависимости Штерна-Фольмера в некотором интервале концентраций тушителя, где микронеоднородности незначительны, по относительному уменьшению I_0/I_Q можно определить неизвестную концентрацию кислорода [41, 54].

5) Характеристика устойчивости молекул в протонодонорных средах.

Эти характеристики выбраны по аналогии с величиной pK_a , характеризующей вероятность отрыва протона от кислоты, сопряженной данному основанию, или вероятность присоединения протона основанием при взаимодействии с протонодонорным растворителем, поскольку из литературы известно, что в подкисленных растворах происходит присоединение протона к пиррольному азоту с одновременным отрывом комплексообразователя с образованием протонированного лиганда и выходом комплексообразователя из комплекса [59].

Чем больше значение $pK_a = -\lg[\text{HCl}]_{50}$, тем больше вероятность образования протонированной формы, т.е. меньше стабильность комплекса и наоборот. В данном случае значение $-\lg[\text{HCl}]_{50}$ характеризует образование протонированного лиганда в результате разрушения координационного

комплекса, т.е. нестабильность комплекса: чем больше значение $-\lg[\text{HCl}]$, тем менее стабилен комплекс к диссоциации.

Также можно оценить значение pK_a в возбужденных франк-кондоновских состояниях по сдвигам полос электронного спектра поглощения из соотношения, предложенного Ферстером [65]:

$$pK_a^* = pK_a + 0.002(\nu_B - \nu_{BH^+}), \quad (6)$$

где ν_{BH^+} и ν_B – значения волновых чисел (в см^{-1}) в максимумах полос поглощения протонированного лиганда и нейтрального комплекса.

Пользуясь этой методикой, можно оценить стабильность комплексов к диссоциации с выходом комплексообразователя из комплекса в протонодонорных подкисленных средах. Все характеристики в таком случае измеряются величиной $-\lg[\text{HCl}]_{50}$, при которой данный процесс осуществился на 50 %.

б) Определение квантового выхода фотопревращений.

Повышение фотостабильности лазерно-активных сред является весьма сложной задачей. Следует различать молекулярную и генерационную фотостабильность. Молекулярная фотостабильность активной среды определяется как квантовый выход фотопревращений и необратимых фотопродуктов и характеризуется совокупностью фотофизических и фотохимических процессов в облучаемой молекуле. По изменениям в спектрах поглощения растворов до и после облучения в результате облучения определяется ϕ – абсолютный выход фотопревращений, измеряемый как отношение числа распавшихся молекул $N_{\text{превр}}$ к числу возбужденных $N_{\text{возб}}$. (или поглощенных фотонов)

$$\begin{aligned} \phi &= N_{\text{превр}}/N_{\text{возб}} = (C_0 - C)/N_{\text{погл.фот}} = (1 - C/C_0)C_0 N_A / (E_{\text{погл}}/V h\nu_{\text{погл}}) = \\ &= (1 - A/A_0)C_0 N_A / (E_{\text{погл}}/V h\nu_{\text{погл}}) = (1 - A/A_0)C_0 N_A V h\nu_{\text{погл}}/E_{\text{погл}} \end{aligned} \quad (7)$$

где C , C_0 и A , A_0 – концентрации и оптические плотности на выбранной длине волны поглощения (обычно, в максимуме полосы основного соединения) до и после облучения, соответственно.

Генерационная фотостабильность лазерной среды определяет ресурс работы или «время жизни» генерирующей лазерное излучение системы и в значительной

степени связана с условиями, в которых генерирует молекула (резонатор, концентрация активной среды, длина волны возбуждения и др.). Количественная мера «времени жизни» – энергия (Дж/см³), вкачиваемая в 1 см³ раствора красителя до падения КПД генерации до 50 % (P₅₀), до 80 % (P₈₀) и т.п. Ресурс работы лазерно-активной среды определяется выходом необратимых фотопродуктов, поглощающих в области генерации и накачки. Практическое определение ресурса заключается в построении зависимости КПД/КПД⁰ от суммарной поглощенной энергии [66, 67].

Вывод по разделу 2

Таким образом, приведенные объекты и методы убедительно свидетельствуют, что выбранные объекты, современная высокоточная измерительная аппаратура и методики, использованные для оценки физико-химических характеристик, позволяют решать поставленные в работе задачи.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Спектрально-люминесцентные свойства растворов

Спектрально-люминесцентные свойства изученных цинковых тетраметилдипиррометенатов частично приведены в [68–70], на рисунках 3.1 и 3.2 и в таблице 1 в сравнении с дифторборатными комплексами с аналогичными лигандами, где показано, что спектры поглощения Zn-комплексов лежат в области 485–488 нм по сравнению с дифторборатами (504–509 нм).

Таблица 1 – Спектрально-люминесцентные свойства метилзамещенных борфторидных и цинковых комплексов дипиррометенов в различных средах

Соединение, растворитель	$\lambda_{\text{ПОГЛ}}^{\text{max}}$, нм, (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$, нм ($\lambda_{\text{ВОЗБ}}$, нм)	$\gamma_{\text{ФЛ}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{ВОЗБ}}$, нм)
$[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, циклогексан	354 (12000) 488 (235000)	500 (350, 470)	0.045 (470) 0.026 (360)
$[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, этанол	346 (9750) 485 (146200)	491 (360, 460)	0.008 (460) 0.004 (360)
$(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$, циклогексан	350 (5600) 509 (70000)	516 (460)	1 (460)
$(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$, этанол	350 (4200) 504 (84000)	514 (440)	0.8 (440)

Двухкратное увеличение числа хромофорных лигандов в гомолептическом $(\text{CH}_3)_4$ -дипиррометенате $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ приводит к увеличению коэффициентов экстинкции по сравнению с гетеролептическим $(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$, содержащим один dpm-лиганд (таблица 1). Оценка радиационной константы по характеристикам поглощения [71] для комплекса цинка(II) дает константу в 3.5 раза выше, чем для BODIPY (8×10^7 и $2.7 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$, соответственно), а измерение выхода флуоресценции для дипиррометената цинка показывает меньшее значение по сравнению с соответствующим BODIPY как в этаноле, так и в циклогексане (таблица 1). Несмотря на близость максимумов поглощения и флуоресценции

(таблица 1), выходы флуоресценции в зависимости от структуры комплекса различаются на порядки: 1 и 0.8 для BODIPY и 0.045 и 0.008 для $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{dpm})_2]$ в циклогексане и этаноле, соответственно, при возбуждении в длинноволновой полосе. Из таблицы 1 видно, что эффективность флуоресценции комплекса цинка в циклогексане и этаноле различается более, чем в 5 раз. Аналогичное уменьшение выхода флуоресценции в полярном этаноле по сравнению с раствором в циклогексане наблюдалось для биядерных гомолептических двухспиральных геликатов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ и биядерного гетеролептического моноспирального геликата $[(\text{BF}_2)_2\text{L}]$ с 3,3'-бис(дипиррометенами) (H_2L) [72, 73]. Кроме того, из таблицы 1 следует, что наблюдается еще и зависимость выходов флуоресценции от длины волны возбуждения. Это означает, что причины таких особенностей являются не только внутримолекулярными, но и межмолекулярные взаимодействия существенно влияют на фотонику координационных соединений дипиррометенов.

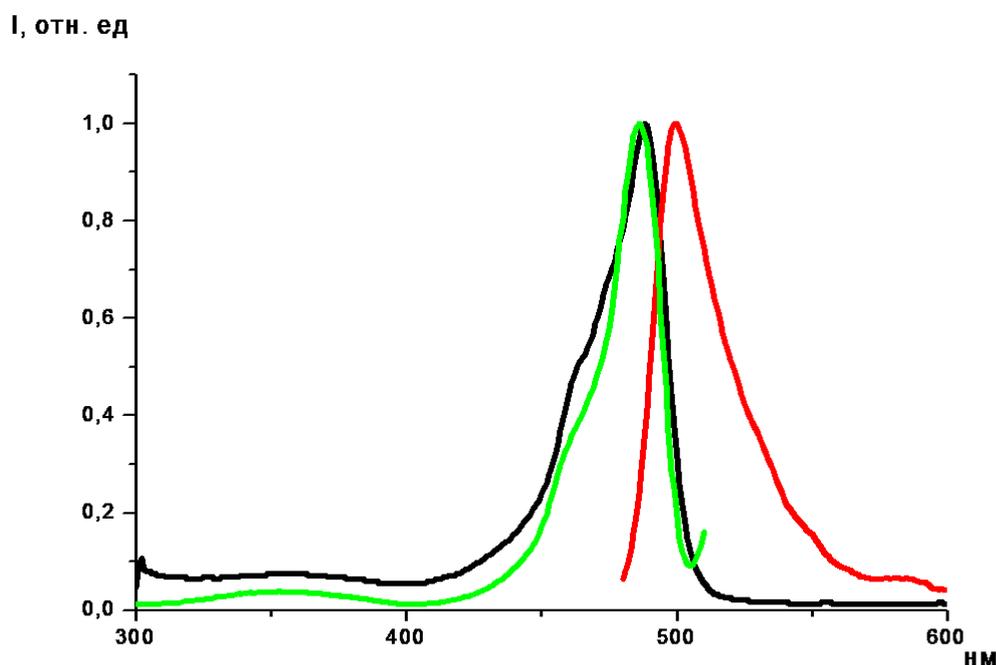


Рисунок 3.1 – Нормированные спектры поглощения (черный), флуоресценции (красный) и возбуждения флуоресценции (зеленый, λ регистрации = 520 нм) комплекса $\text{Zn}[(\text{CH}_3)_4\text{dpm}]_2$

Замена в дипиррометеновом лиганде метильных групп на фенильные смещает спектрально-люминесцентные характеристики в длинноволновую область, при этом спектры поглощения дипиррометената цинка(II) качественно отличаются от аналогичного по лиганду BODIPY (таблица 2).

Таблица 2 – Спектрально-люминесцентные свойства тетрафенилзамещенных борфторидных и цинковых комплексов дипиррометенов в различных средах

Соединение, растворитель	$\lambda_{\text{Погл}}^{\text{max}}$, нм, (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)
[Zn((Ph) ₄ -dpm) ₂], циклогексан	290 (120000) 527 (197000) 572 (112000)	603 (520, 580)	0.4 (570)
[Zn((Ph) ₄ -dpm) ₂], этанол	290 (162000) 525 (297000) 570 (116000)	602 (510, 570)	0.01 (510) 0.05 (570)
(Ph) ₄ -BODIPY, циклогексан	346 (5000) 568 (29000)	600 (555)	1 (555)
(Ph) ₄ -BODIPY, этанол	350 (2400) 566 (78200)	597 (520)	0.9 (520)

Длинноволновый S_0 - S_1 переход по положению практически совпадает с S_0 - S_1 переходом (Ph)₄-BODIPY (568–570 нм), однако интенсивность этого перехода ниже, чем интенсивность соседнего S_0 - S_2 перехода (525–527 нм). Такие особенности могут быть обусловлены существованием двух π -систем в комплексах с цинком: одна из них соответствует практически плоским дипиррометеновым ядрам лиганда, другая локализована на незначительно выходящих из плоскости (на 3.6 Ангстрема [18]) фенильных заместителях. С другой стороны, в комплексе (Ph)₄-BODIPY – обычное для красителей видимой и ближней ИК-области изменение интенсивностей в таких переходах (таблица 2, рисунок 3.2): наиболее интенсивным является S_0 - S_1 переход (566–568 нм). Тем не менее, коэффициент экстинкции S_0 - S_1 перехода комплекса [Zn((Ph)₄-dpm)₂], содержащего два одинаковых хромофора, выше, чем в комплексе (Ph)₄-BODIPY. Это указывает на большее значение радиационной константы для комплекса

цинка(II), однако, именно BODIPY-комплекс флуоресцирует на 600 нм с квантовым выходом 0.9 в этаноле и 1 в циклогексане при длинноволновом возбуждении (выход уменьшается в 3 раза при возбуждении в УФ-полосе, таблица 2).

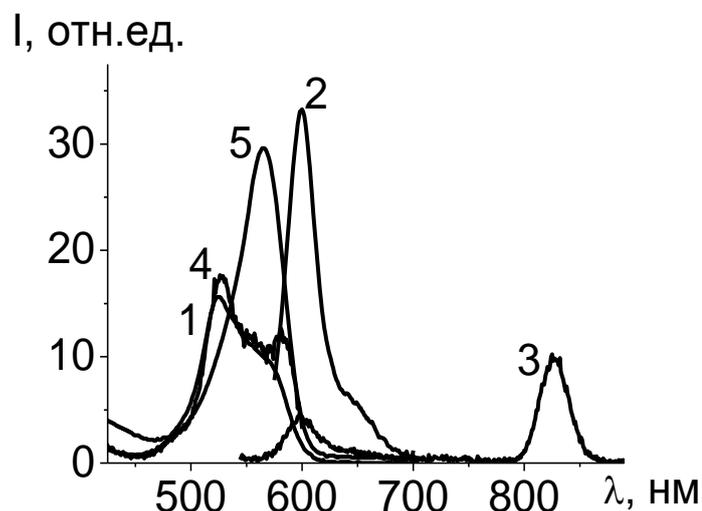


Рисунок 3.2 – Спектры $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$: поглощения ($\times 100$) – 1, флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 510$ нм, 77К) – 2 и фосфоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 510$ нм, 77К) – 3; спектр возбуждения фосфоресценции ($\lambda_{\text{рег}} = 820$ нм, 77К) – 4. Спектр поглощения $(Ph)_4\text{-BODIPY}$ ($\times 10000$) – 5

Комплекс $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ имеет большую радиационную константу для обоих переходов, но меньший по сравнению с $(Ph)_4\text{-BODIPY}$ выход излучения и в циклогексане, и в этаноле (таблица 2). При этом выход флуоресценции фенилзамещенного комплекса выше, чем для $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$, что связано, по-видимому, с π - π -взаимодействием ароматических систем ближайших фенильных циклов одного лиганда с одноименными циклами другого, тормозящим их свободное вращение, которое стимулирует безызлучательные процессы в $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$. Наличие двух специфических максимумов $S_0\text{-}S_1$ и $S_0\text{-}S_2$ в длинноволновом поглощении $[Zn(Ph_4-dpm)_2]$ и $[Zn(Ph_4\text{-}N-dpm)_2]$ связаны с π -стэкинговым взаимодействием фенильного цикла одного $(Ph_4-dpm)_2$ -лиганда с аналогичным циклом другого лиганда, фенильные заместители которого

находятся в параллельных плоскостях. При отсутствии таких условий в Ph₄-BODIPY и Ph₄-N-BODIPY, а также в алкил-производных дипиррометенатов с p- и d-элементами в отсутствие фенильных заместителей π-стэкинг и спектральные особенности (двойные максимумы) отсутствуют. Из таблицы 2 видно, что выход флуоресценции как (Ph)₄-BODIPY, так и комплекса цинка [Zn((Ph)₄-dpm)₂] также зависит от λ_{возб}: при возбуждении в УФ-полосе эффективность флуоресценции комплексов уменьшается из-за включения каналов интеркомбинационной конверсии в высоковозбужденных состояниях, как показано в [63] для других BODIPY-производных. Это подтверждается спектрами возбуждения, максимумы которых совпадают с максимумами поглощения при другом соотношении интенсивностей (рисунок 3.2).

Изучение фотоники третьей группы красителей – аза-дипиррометенатов показало, что их спектры поглощения еще более смещены в длинноволновую область по сравнению с комплексами дипиррометенатов с метиленовым мезо-спейсером: меньший максимум лежит на 645 нм (S₀-S₁), а больший на 588 (S₀-S₂) (таблица 3, рисунок 3.3).

Таблица 3 – Спектрально-люминесцентные свойства тетра-фенил-аза-замещенных борфторидных и цинковых комплексов дипиррометенов в различных средах

Соединение, растворитель	λ _{погл} ^{max} , нм	λ _{фл} ^{max} , нм (λ _{возб} , нм)	γ _{фл} ±10 % (λ _{возб} , нм)
[Zn((Ph) ₄ -N-dpm) ₂], циклогексан	303 (487000) 587 (638000) 645 (368000)	355 (290)	Нет фл (600)
[Zn((Ph) ₄ -N-dpm) ₂], этанол	302 (354000) 588 (431000) 650 (260000)	350 (290)	Нет фл (600)
(Ph) ₄ -N-BODIPY, циклогексан	310 (28000) 645 (82000)	671 (600)	
(Ph) ₄ -N-BODIPY, этанол	308 (27200) 646 (78500)	675 (600)	0.2 (600)

Форма длинноволновой полосы поглощения (Ph)₄-aza-BODIPY с максимумом на 646 нм соответствует форме полосы (Ph)₄-BODIPY с максимумом

на 566 нм, т.е. самыми интенсивными в обоих соединениях ($[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-dpm}]_2$ и $[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-N-dpm}]_2$), и являются $S_0\text{-}S_2$ переходы, т.е. в $[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-N-dpm}]_2$ тоже присутствует $\pi\text{-}\pi$ стэкинг, регулируемый фенильными циклами в параллельных плоскостях комплексов с цинком.

Формы полос поглощения в спектрах тетрафенил-дипиррометената и аза-дипиррометената цинка(II) также совпадают. Наиболее интенсивным для $[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-aza-dpm}]_2$ тоже является $S_0\text{-}S_2$ переход (588 нм), на длинноволновом крыле которого наблюдается перегиб на 645 нм, соответствующий менее интенсивному $S_0\text{-}S_1$ переходу, как и для фенилзамещенного аналога с метиленовым мезо-спейсером (таблица 3, рисунки 3.2, 3.3).

В этой паре комплексов уже $(\text{Ph})_4\text{-aza-BODIPY}$ флуоресцирует слабо с максимумом на 675 нм в отличие от двух предыдущих пар соединений (таблицы 1, 2, 3), где BODIPY комплексы флуоресцировали с квантовым выходом, близким к 1, и генерировали вынужденное излучение. Это означает, что дезактивация энергии возбуждения в мезо-аза-замещенных комплексах осуществляется с участием локализованных на мезо-азоте $\pi\pi^*$ - состояний, наличие которых приводит к увеличению скорости интеркомбинационной конверсии [74]. Комплекс $[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-aza-dpm}]_2$ в жидких растворах ($T = 295\text{K}$) не флуоресцирует из S_1 состояния, при этом регистрируется слабое излучение с максимумом на 353-355 нм только при возбуждении в УФ-полосе (290-310 нм). Такая флуоресценция может быть обусловлена излучением из высоковозбужденного S_4 состояния вследствие очень широкой энергетической щели $S_4\text{-}S_3$ ($\cong 5000\text{ см}^{-1}$), уменьшающей внутреннюю конверсию (по типу азулена и ZnTPP [75]). Дезактивация $S_3\text{-}S_1$ состояний $[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-aza-dpm}]_2$ комплекса при комнатной температуре происходит безызлучательным путем, включая заселение за счет эффективной интеркомбинационной конверсии триплетных состояний, с их последующим безызлучательным расселением при комнатной температуре и слабой фосфоресценцией в замороженных растворах (таблица 3, рисунок 3.3).

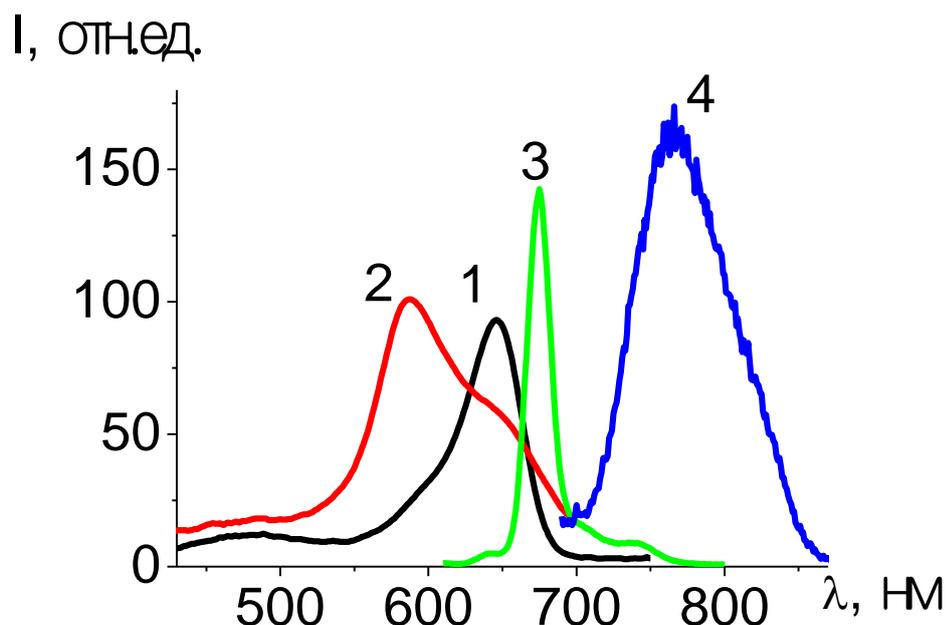


Рисунок 3.3 – Спектры поглощения $(\text{Ph})_4\text{-аза-BODIPY}$ ($\times 200$) – 1 и $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ (ордината $\times 200$) – 2 в этаноле, Спектры флуоресценции $(\text{Ph})_4\text{-N-BODIPY}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 470$ нм) – 3 и $[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ ($\lambda_{\text{возб}} = 650$ нм, записано в режиме флуоресценции) – 4 в замороженном этаноле (77К)

Введение в дипиррометиновый алкилзамещенный лиганд атомов галогенов в качестве заместителей вызывает несущественный длинноволновый сдвиг (рисунок 3.4), уменьшает эффективность флуоресценции и приводит к увеличению фосфоресценции в замороженном этаноле [68] из-за увеличения выхода интеркомбинационной конверсии по механизму «тяжелого атома» при сравнении с комплексами цинка без галогенов в лиганде, что позволяет использовать такие комплексы для сенсорных и фотосенсибилизирующих синглетный кислород ($^1\text{O}_2$) сред. Эффективность интеркомбинационной конверсии в дипиррометенатах цинка(II) увеличивается по сравнению с BF_2 -аналогами, как показано в [70].

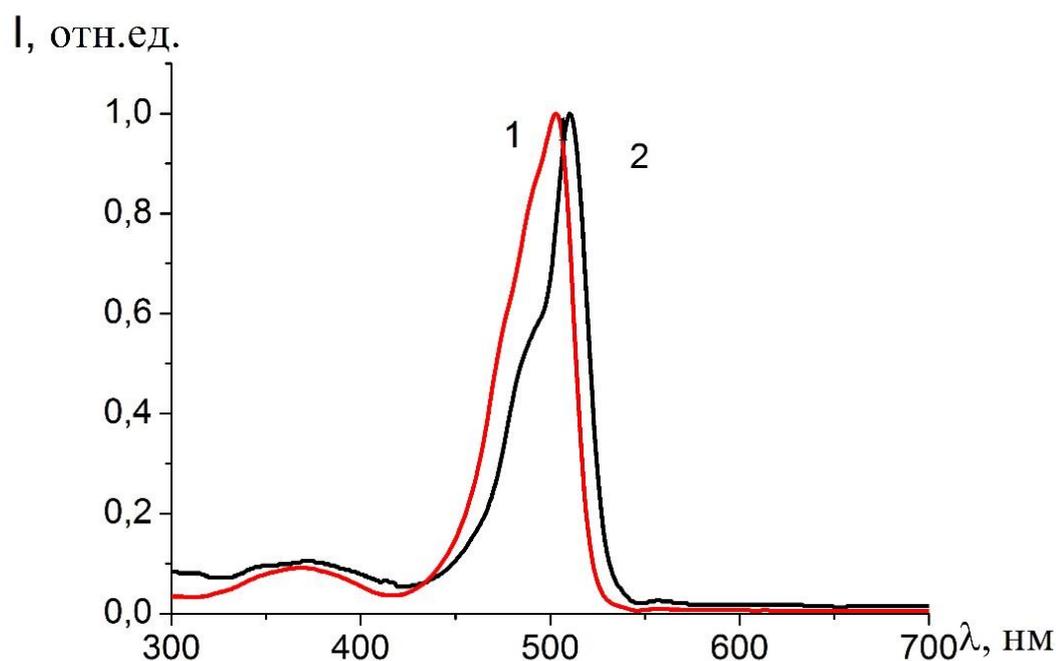


Рисунок 3.4 – Нормированные спектры поглощения комплексов:

1 – $\text{Zn}[\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{dpm}]_2$, 2 – $\text{Zn}[\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{dpm}]_2$

Замена растворителя мало влияет на спектроскопические, но существенно изменяет фотофизические характеристики соединений: переход от циклогексана к этанолу увеличивает долю безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения за счет "перестроек" внутри ближней специфической сольватной оболочки комплексов в этаноле, которые тормозятся при замораживании растворов, увеличивая интенсивность люминесценции [70].

Все изученные галогензамещенные комплексные соединения флуоресцируют, но имеют низкие квантовые выходы флуоресценции (таблица 4).

Таблица 4 – Спектрально-люминесцентные свойства галогензамещенных борфторидных и цинковых комплексов дипиррометенов

Соединение, этанол	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$, нм, (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)
$[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$	370 (4575) 503 (98200)	512 (465)	0.007 (465)
$\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$	381 (6000) 528 (51000)	545 (470)	0.4 (480)

Окончание таблицы 4

Соединение, этанол	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$, нм, (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)	$\gamma_{\text{фл}} \pm 10\%$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)
$[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{-dpm})_2]$	370 (3670) 511 (94500)	517 (475)	0.005 (465)
$\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{-BODIPY}$	537 (49200)	551 (475)	0.4 (490)
$[\text{Zn}(\text{I}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$	501 (63400)	510 (475)	-
$\text{I}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$	528 (59500)	547 (475)	0.2 (475)

3.2 Исследование долгоживущего излучения замороженных растворов комплексов дипиррометенов

Для комплексов цинка(II) выход флуоресценции ниже, чем для дифторборатов, они не генерирует вынужденное излучение, поэтому были изучены возможные пути дезактивации энергии возбуждения в этом комплексе, в том числе фосфоресцентный (таблица 5).

Таблица 5 – Фосфоресцентные свойства цинковых комплексов дипиррометенов

Соединение, этанол	$\lambda_{\text{фосф}}^{\text{max}}$, нм, ($\lambda_{\text{возб}}$, нм), $T = 77\text{ K}$	$\tau_{\text{фосф}}$ мс
$[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$	740+820 (360, 460)	$\tau_{740}^{460} = 11$ $\tau_{820}^{460} = 4.2$
$[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$	830 (510, 560)	$\tau_{830}^{510,560} = 17.7$
$[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$	810 (310, 590)	$\tau_{760}^{590,650} = 0.2$ $\tau_{760,810}^{310} = 2.2$
$[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$	745 (475)	$\tau_{750}^{475} = 5.75$
$[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{-dpm})_2]$	744 (475)	$\tau_{745}^{475} = 2.01$

В замороженных этанольных растворах интенсивность в максимуме флуоресценции комплекса $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ увеличивается в 3–10 раз по

сравнению с возбуждением тех же самых растворов при комнатной температуре, что объясняется уменьшением безызлучательных процессов в замороженных растворах. Это связано с уменьшением вероятности перестройки в сольватной оболочке возбужденных молекул, что характерно также и для биядерных геликатов цинка(II) $[Zn_2L_2]$ и бора(III) $[(BF_2)_2L]$ с 3,3'-бис(дипиррометенами) [72].

Измерение характеристик долгоживущего излучения $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$ (таблица 5, рисунок 3.5) показало, что оно сложное: при возбуждении в области S_0-S_1 перехода (460 нм) и S_0-S_2 (360 нм) возникает излучение с максимумами на 740 и 820 нм. Кроме этого, существует долгоживущее излучение в области полосы флуоресценции (495–500 нм), которое мы отнесли к замедленной флуоресценции (ЗФ). При возбуждении на 350–360 нм регистрируется еще и коротковолновое долгоживущее излучение с максимумом на 445 нм и временем моноэкспоненциального затухания, равным 5.4 мс. Соотношение интенсивности и времен жизни излучения на 740 и 820 нм различаются в зависимости от длины волны возбуждения: $\tau_{740}^{360} = 1.2$ мс, $\tau_{820}^{360} = 2.1$ мс при УФ-возбуждении; $\tau_{740}^{460} = 11$ и $\tau_{820}^{460} = 4.2$ мс при возбуждении в области 460 нм (S_0-S_1 переход). Это согласуется с эффективностью излучения в этих полосах: при возбуждении на 360 нм фосфоресценция на 740 и 820 нм более интенсивная по сравнению с этими полосами, возбуждаемыми на 460 нм, при этом меняется и соотношение интенсивностей (поглощение на 460 нм не ниже, чем на 360 нм, но в обоих случаях $K < 0.1$ см).

Подобная сложность фотофизических свойств и малый выход флуоресценции может быть обусловлена существованием различных структурных конформаций комплекса $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$ при возбуждении: например, более и менее «плоской» форме с разными диэдральными углами между плоскостями лигандов. При УФ-возбуждении одна из этих конформаций преимущественно возбуждается и дезактивируется, возможно, через T_n состояние (445 нм), с частичным достижением своего T_1 состояния (740 нм) и частичным возвратом в S_1 состояние с образованием замедленной флуоресценции. При возбуждении в S_0-S_1 переход заселяется преимущественно другая конформация

($T_1 = 820$ нм), хотя в соответствии с вероятностными константами проявляются обе. У этих конформаций разные энергии T_1 -состояния и эффективность фосфоресценции, что согласуется с разными временами затухания излучения: более длительная фосфоресценция (11 и 4.2 мс) существует при S_0 - S_1 возбуждении; при S_0 - S_2 возбуждении обе конформации рассеиваются быстрее: 1.2 мс и 2.1 мс для $T_1 = 740$ и $T_1 = 820$ нм, соответственно (таблица 1). Это подтверждается спектрами возбуждения (рисунок 3.5): при совпадении максимумов, соотношение интенсивностей различается (см. кривые 3 – зеленая и 4 – синяя).

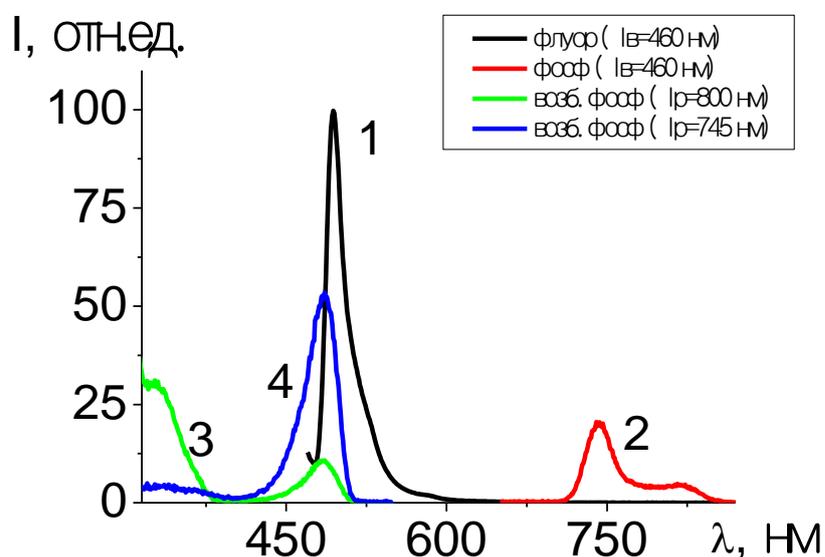


Рисунок 3.5 – Спектры флуоресценции (1) и фосфоресценции (2)

$[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$ в замороженном этаноле ($\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм).

Спектр возбуждения фосфоресценции $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$ (77 К)

при регистрации на 800 нм (3) и 745 нм (4)

Для слабо флуоресцирующих комплексов $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$, были изучены характеристики долгоживущего излучения в замороженном этаноле (рисунок 3.6). Видно, что при возбуждении в УФ (310 нм) и длинноволновых полосах (510 и 570 нм) такое излучение наблюдается в области 830 нм ($\tau = 17.7$ мс) и в области обычной флуоресценции 600 нм, что позволяет отнести последнее к замедленной

флуоресценции ($\tau = 0.7$ нс). В отличие от комплексов $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, в данном случае присутствует только одна фосфоресцирующая конформация (830 нм), что также объясняется стабилизирующим действием фенильных заместителей дипиррометеновых лигандов, лежащих в параллельных плоскостях.

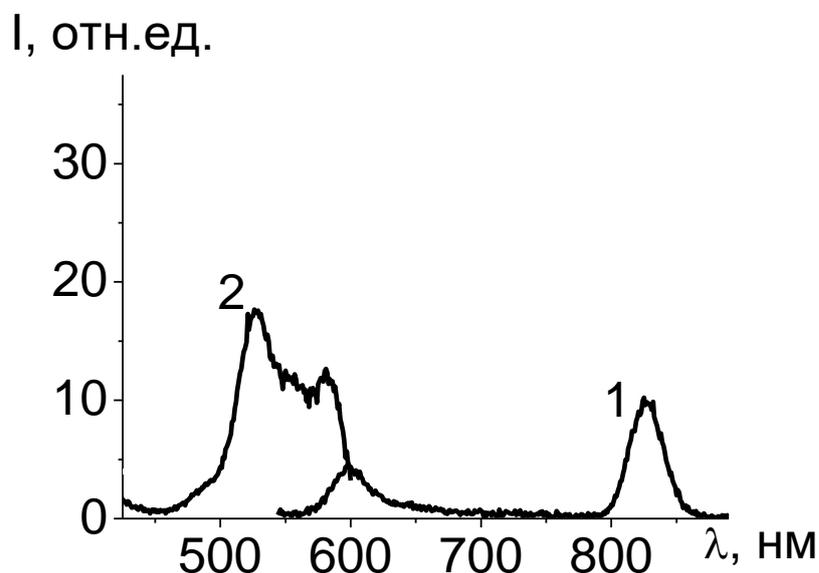


Рисунок 3.6 – Спектры долгоживущего излучения ($\lambda_{\text{возб}} = 510$ нм, 77 К) (1) и возбуждения фосфоресценции ($\lambda_{\text{рег}} = 820$ нм, 77 К) (2) $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ в этаноле

Введение галогеновых заместителей увеличивает выход интеркомбинационной конверсии и фосфоресценции по механизму "тяжелого" атома. Кроме того, такие свойства обеспечиваются неплоской структурой комплекса $\text{Zn}(\text{dpm})_2$. У галогензамещенных комплексов в спектрах фосфоресценции наблюдаются одиночные максимумы в районе 740-745 нм при возбуждении на 350 и 475 нм (рисунок 3.7).

Приведенные выше результаты указывают на уменьшение эффективности флуоресценции и возникновение более интенсивной фосфоресценции в замороженных растворах дипиррометенатов цинка по сравнению с соответствующими BODIPY вследствие повышения доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения и увеличения эффективности

интеркомбинационной конверсии. Это предполагает возможность использования твердотельных образцов с этими комплексами для сенсорных сред на кислород, как показано в [41] на примере I₂BODIPY.

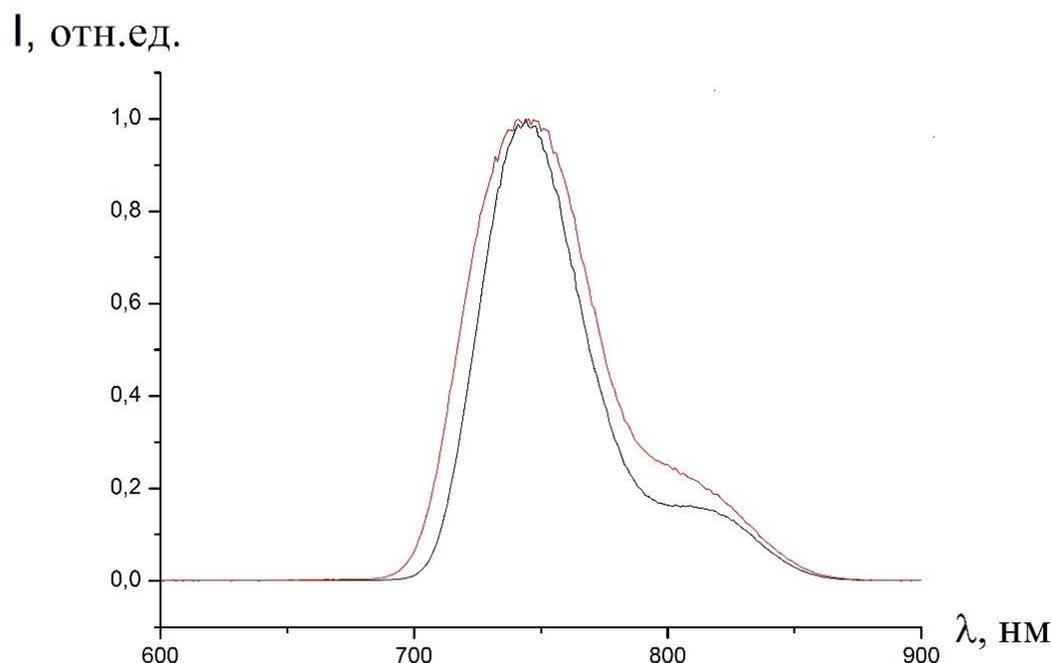


Рисунок 3.7 – Нормированные спектры фосфоресценции (77К) при возбуждении на 475 нм $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ (красный) и $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{-dpm})_2]$ (черный)

Приведенные выше результаты указывают на уменьшение эффективности флуоресценции и возникновение более интенсивной фосфоресценции в замороженных растворах дипиррометенатов цинка по сравнению с соответствующими BODIPY вследствие повышения доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения и увеличения эффективности интеркомбинационной конверсии. Это предполагает возможность использования твердотельных образцов с этими комплексами для сенсорных сред на кислород, как показано в [41] на примере I₂BODIPY.

3.3 Изучение тушения фосфоресценции дипиррометенатов цинка кислородом

Дипиррометенаты с высоким выходом интеркомбинационной конверсии (выходом триплетов), могут взаимодействовать с молекулярным кислородом, находящемся в сольватной оболочке возбужденного комплекса. Поскольку основное состояние молекулярного кислорода триплетное, такое взаимодействие происходит по механизму триплет-триплетного (Т–Т) переноса энергии от люминофора к кислороду по уравнению (4), что приводит к тушению фосфоресценции сенсора и укорачиванию времени жизни фосфоресценции в присутствии кислорода.

Основными характеристиками сенсора являются время отклика системы на поступление аналита, область определяемых концентраций, и в первую очередь-чувствительность к аналиту (кислороду), определяемая для оптических сенсоров отношением I_0/I_{100} , где I_0 и I_{100} -интенсивность люминесценции при 0 и 100 % аналита соответственно [58].

Измерение зависимости интенсивности фосфоресценции от концентрации кислорода, построение калибровочных кривых-зависимостей Штерна-Фольмера (Ш-Ф) можно использовать для определения концентрации кислорода (аналита), находящегося в сольватной оболочке триплетно-возбужденной молекулы.

Для применения изучаемых комплексов в качестве сенсорных сред необходимо, чтобы такое устройство было мобильное, не требовало замораживания жидких растворов с помощью охлаждения в жидком азоте для подавления безызлучательных процессов из T_1 состояния. Поэтому необходимо было создать твердый образец, окрашенный изучаемыми комплексами, для которого так же, как для замороженного раствора обнаруживается фосфоресценция – излучательный переход из Т-состояния, как показано в пункте 2.2.2.

С помощью модифицированного спектрометра SM2203 измерялись спектры люминесценции в атмосфере 100 % аргона (в отсутствие тушителя), в атмосфере 100 % кислорода (тушителя) и в смеси O_2 с Ar, с известным (заданным)

содержанием кислорода. Полученные результаты для $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ представлены на рисунках 3.8, 3.9 и 3.10.

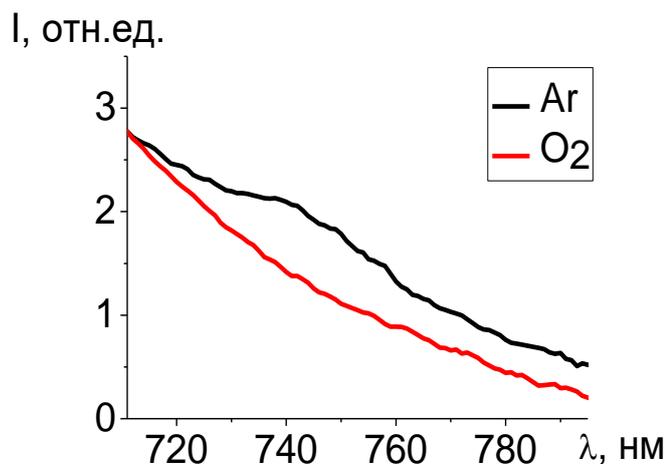


Рисунок 3.8 – Спектр фосфоресценции $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в твердотельной матрице метилцеллюлозы в атмосфере аргона (Ar) и кислорода (O_2)

Образцы из метилцеллюлозы, пропитанные раствором $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, различающиеся концентрацией введенного комплекса, (различается примерно в 2 раза), в атмосфере аргона демонстрируют слабую фосфоресценцию, в той же области, как показано и для замороженных растворов: 740–800 нм (рисунок 3.8), исчезающую при введении кислорода в газовую кювету.

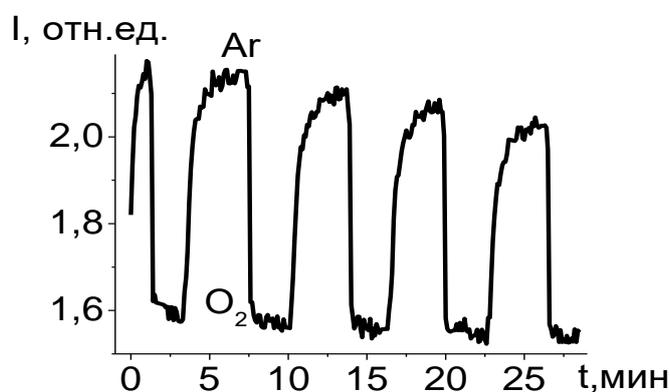


Рисунок 3.9 – Изменение интенсивности фосфоресценции $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в твердотельной матрице метилцеллюлозы в атмосфере аргона (Ar) и кислорода (O_2)

Типичные изменения интенсивности фосфоресценции в максимуме от времени при переключении между чистым аргоном и чистым кислородом представлены на рисунке 3.9. По полученным данным, представленным на рисунках, можно сказать, что мы получили время отклика системы на введение аналита (кислорода) в кюветное отделение порядка 1–2 сек.

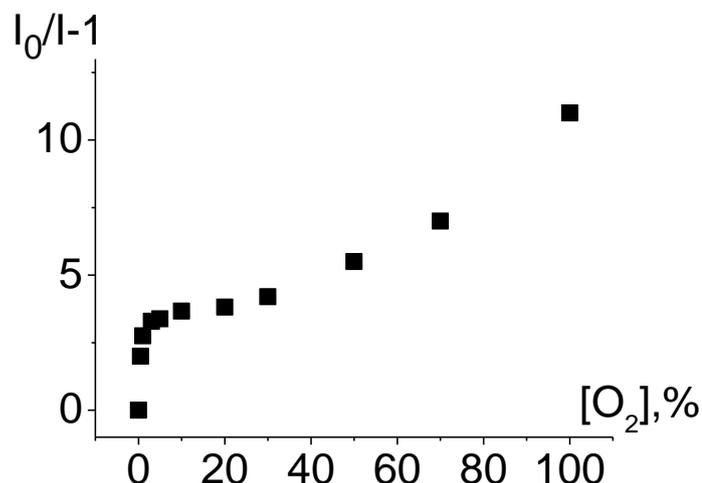


Рисунок 3.10 – Зависимость Штерна-Фольмера для $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в твердотельной матрице метилцеллюлозы

Проанализировав кривые Штерна-Фольмера можно выделить два линейных участка, от 0 до 5 % процентов и от 5 до 70 % кислорода в газовой смеси, окружающей исследуемый окрашенный $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ твердотельный образец. На рисунке 3.10 видно, что существует две области, где кислород образует, по-видимому, 2 типа комплексов с разными константами тушения Штерна-Фольмера: интенсивное тушение: от 0 до 5 % $K^{\text{ш-ф}} = 4\text{кПа}^{-1}$ и слабое от 5 до 70 % $K^{\text{ш-ф}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{кПа}^{-1}$. Возможно, эти участки связаны с двумя конформациями этих комплексов, проявляющихся в фосфоресценции. На рисунке 3.9 видно, что интенсивность фосфоресценции под 100 % аргоном изменяется (уменьшается) после многократных переключений. Это может быть связано как с образованием долгоживущих комплексов с кислородом разных типов, которые удерживают тушитель и не допускают к триплетно-возбужденному комплексу нейтральный аргон, убирающий тушение, так и с фотохимическими (либо

химическими) взаимодействиями, вызывающими необратимые изменения люминесцентного сигнала. Эти результаты показывают, что для использования этого соединения $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в качестве сенсорной среды необходимы дополнительные исследования: например, увеличение времени продувки газом, во избежание остатка предыдущей смеси газов в системе и т.п., а также изучения фотопревращений в кислороднасыщенных средах.

Далее были изучены твердотельные матрицы метилцеллюлозы, допированные тетраметилпроизводными дипиррометенатами цинка с галогенированными лигандами – дибромированными дипиррометенами $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ (рисунки 3.11, 3.12 и 3.13) и $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{CH}_3)_2\text{-dpm})_2]$ (рисунок 3.14). Ожидалось, что галогенирование лиганда должно далее увеличивать интеркомбинационную конверсию за счет эффекта «тяжелого атома». Результаты приведены ниже.

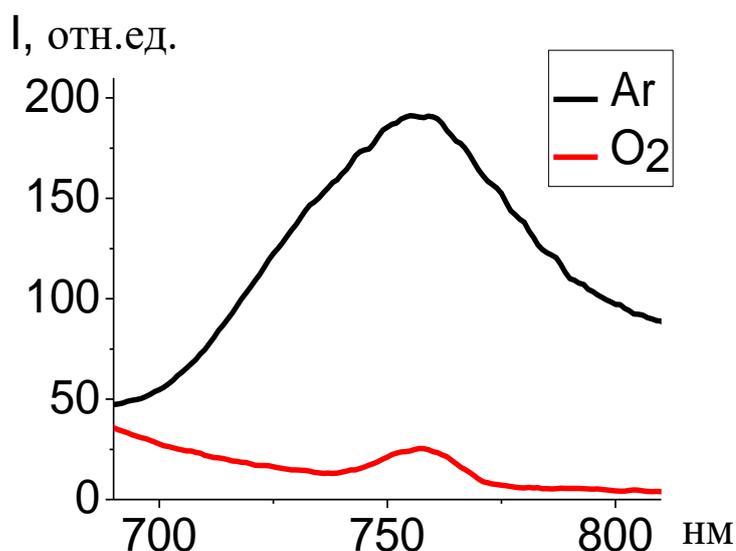


Рисунок 3.11 – Спектр фосфоресценции $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в твердотельной матрице метилцеллюлозы в атмосфере аргона (Ar) и кислорода (O₂)

Они показывают, что эффект тушения более интенсивной фосфоресценции, действительно, усиливается, однако, деградация сигнала фосфоресценции под

аргоном остается (рисунок 3.12, хотя и заметно уменьшается с увеличением концентрации сенсорных молекул).

Образцы из метилцеллюлозы, пропитанные раствором $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в атмосфере аргона демонстрируют фосфоресценцию, практически исчезающую при введении кислорода в газовую кювету (рисунок 3.11).

Типичные изменения интенсивности фосфоресценции показаны при переключении между чистым аргоном и чистым кислородом (рисунок 3.12 (а)), а также между чистым аргоном и смесью аргона с кислородом (рисунок 3.12 (б)). Видно, что при увеличении концентрации кислорода в смеси сигнал фосфоресценции уменьшается (нижние кинетики: интенсивность фосфоресценции в присутствии кислорода от 5 до 100 %).

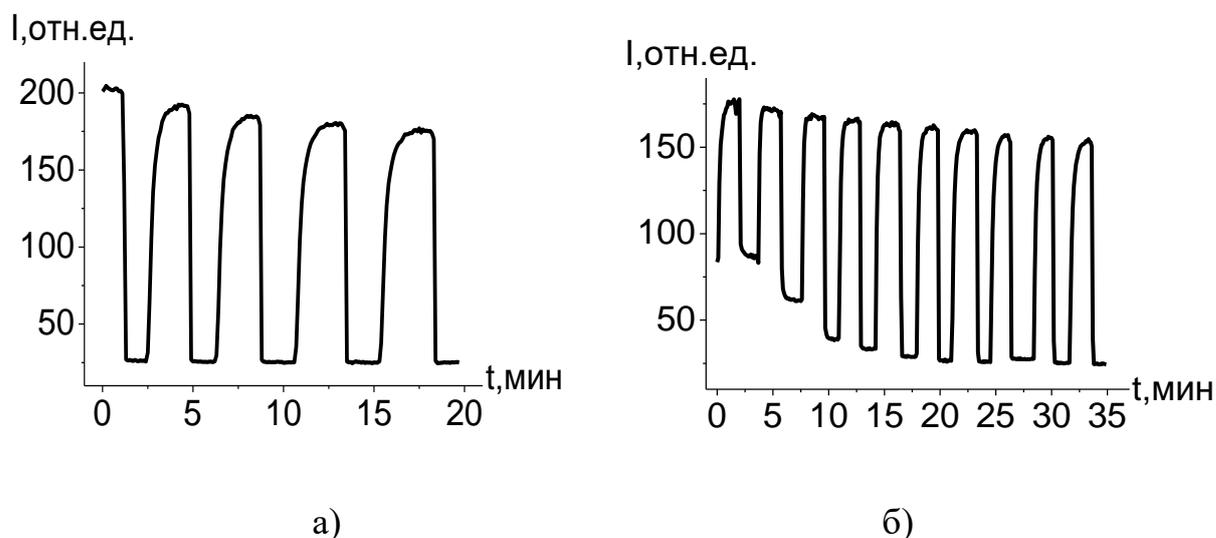


Рисунок 3.12 – Изменения интенсивности фосфоресценции твердотельной матрицы метилцеллюлозы пропитанной раствором $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ при переключении кислорода в газовой смеси от 0 до 100 % (а), изменения интенсивности фосфоресценции при увеличении концентрации кислорода от 5 до 10, 20, 50, и далее до 100 % со временем (б)

У образца с меньшей концентрацией сенсора в образце: (№ 1) кривая Штерна-Фольмера отклоняется от линейной зависимости при концентрации 10 %

кислорода, в отличие от образца № 2, у которого отклонения от линейности наблюдаются в районе 50 % кислорода в смеси (рисунок 3.13). Это свидетельствует о том, что кривые Штерна-Фольмера зависят от концентрации сенсорных молекул в образце: возможно, возрастает толщина однородного слоя сенсорных молекул. Далее следует изучить этот вопрос.

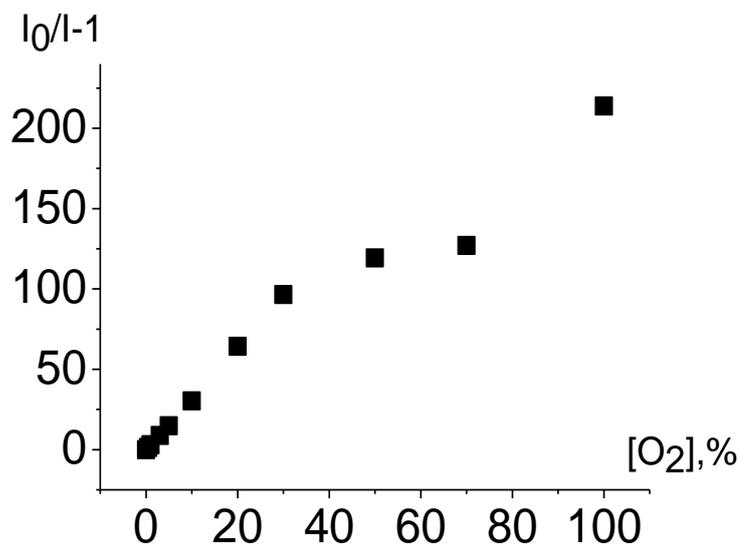


Рисунок 3.13 – Зависимость Штерна-Фольмера для $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ (образец № 2) в твердотельной матрице метилцеллюлозы

На рисунке 3.14 представлены результаты для образца на основе комплекса $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{CH}_3)_2\text{-dpm})_2]$. В данном случае линейный участок по концентрации тушителя позволяет определять содержание кислорода до 30 %. Константы Штерна-Фольмера составляют 0.77 кПа^{-1} , что меньше по сравнению с соединением $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$, для которого $K_{\text{ш-ф}} = 2.6 \text{ кПа}^{-1}$. Время отклика системы на переключение газового потока от аргона к кислороду составляет порядка одной секунды. Что касается деградации сигнала под аргоном, для последнего соединения она самая существенная в сравнении трех исследованных комплексов.

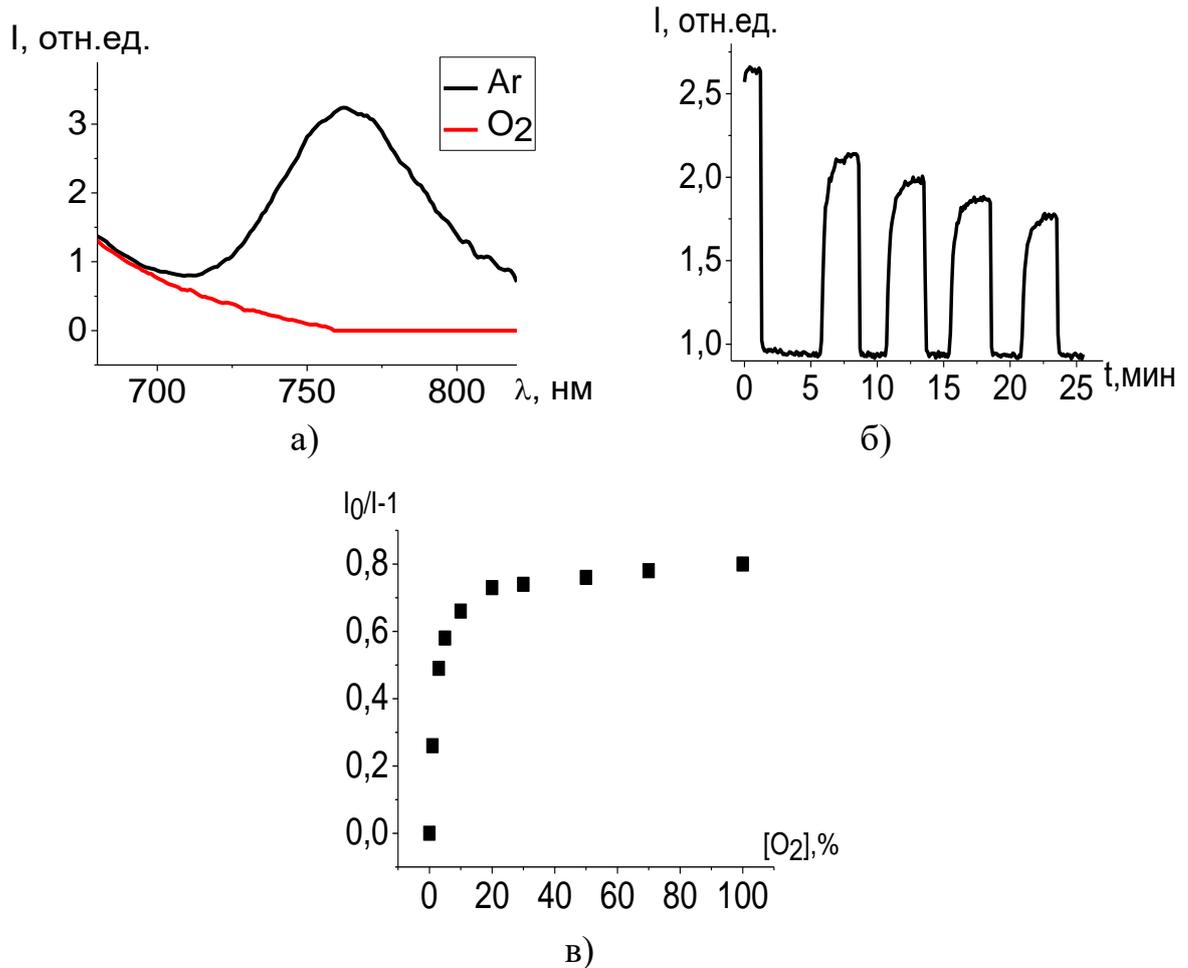


Рисунок 3.14 – Спектры (а) и изменения интенсивности (б) флуоресценции $[Zn(Br_2(C_5H_{11})_2(CH_3)_2-dpm)_2]$ в твердотельной матрице метилцеллюлозы в атмосфере аргона (Ar) и кислорода (O_2); зависимость Штерна-Фольмера (в)

Таким образом, галогенированные тетраметил- и диметилдиамилдипиррометенаты с цинком могут быть использованы для создания сенсорных сред для определения концентрации кислорода в газовой смеси после дополнительных исследований причин уменьшения сигнала в процессе измерений. Уменьшение интенсивности флуоресценции изучаемых соединений в атмосфере чистого аргона со временем: (верхние кинетики), по-видимому, связано с взаимодействием сенсорной молекулы с высокой концентрацией кислорода на предыдущем этапе измерения и последующим взаимодействием с образующимся синглетным кислородом. Кроме того, этот комплекс может быть менее устойчивым в активных растворителях (этаноле, метилцеллюлозе), с

необратимым выходом комплексообразователя из комплекса, что обсуждается в последующих разделах.

В связи с этим были проведены попытки оценки устойчивости дипиррометенатов цинка в протонодонорных средах (подкисленный этанол). Метилцеллюлоза содержит наряду с OCH_3 -группами OH -группы, взаимодействующие с внедренными комплексами, поэтому эта характеристика актуальна.

3.4 Устойчивость изученных комплексов в основном (S_0) и возбужденных состояниях в протонодонорных растворителях

При подкислении растворов комплексы вступают в необратимые обменные реакции с соляной кислотой, и в результате изменяются электронные спектры поглощения и флуоресценции. Степень превращения комплексов в промежуточные и конечные продукты процессов протолитической диссоциации наглядно отражают изменения электронных спектров поглощения и флуоресценции. При добавлении и увеличении концентрации соляной кислоты в электронных спектрах поглощения и флуоресценции этанольных растворов $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ интенсивная полоса комплекса преобразуется в полосу протонированного лиганда в составе соли с минеральной кислотой $\text{Hdpm}\cdot\text{HCl}$ с существенным коротковолновым сдвигом максимума и одним семейством изобестических точек (рисунки 3.15 и 3.16, таблица 6), что подтверждает существование в растворе только двух устойчивых форм хромофоров.

Такая картина спектральных превращений характерна для процессов протолитической диссоциации алкилзамещенных бис(дипиррометенатов) цинка(II) [76] в протонодонорных средах. Образование протонированной формы лиганда в качестве конечного продукта протолитического распада наблюдалось ранее в реакциях алкил-BODIPY с кислотами [77].

Таблица 6 – Спектрально-люминесцентные, фотофизические и характеристики стабильности комплексов $[Zn(dpm)_2]$ в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях

Соединение, этанол	λ_{max} (нейтр.компл) нм	λ_{max} (прот лиганд.) нм	$-\lg[HCl]_{50\%}$ (S_0)	$-\lg[HCl]_{50\%}$ (S_1) ^{Ф-К}	$-\lg[HCl]_{50\%}$ (S_1) ^{Фл}
$[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$	485	465	5.0	4.7	7.0
$[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$	525+570	550	2.8 (фенильный цикл) 2.25 (пиррольный азот)	0.97	4.95
$[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$	587+650	630	4.2 (мезо- азот) 3 (фенильный цикл) 1.5 (пиррольный азот)	0.5	
$[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$	504	489	4.4	3.1	4.4
$[Zn(Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2-dpm)_2]$	512	463	3.2	2.1	5.0

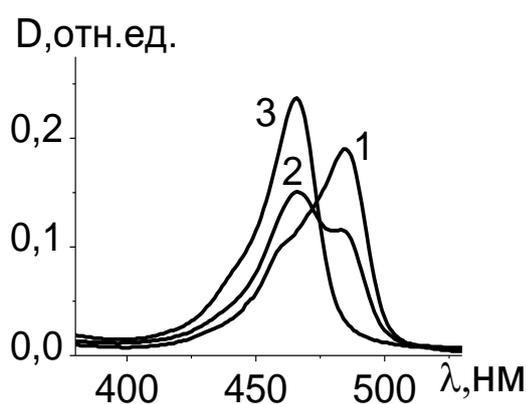


Рисунок 3.15 – Изменение спектров поглощения $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$ в этаноле, 10^{-5} М при добавлении раствора 33 % (10.8 М) HCl: 1 – нейтральный этанольный раствор, 2 – 0,0001 % раствор 33 % HCl в воде, 3 – 10 % раствор 33 % HCl в воде

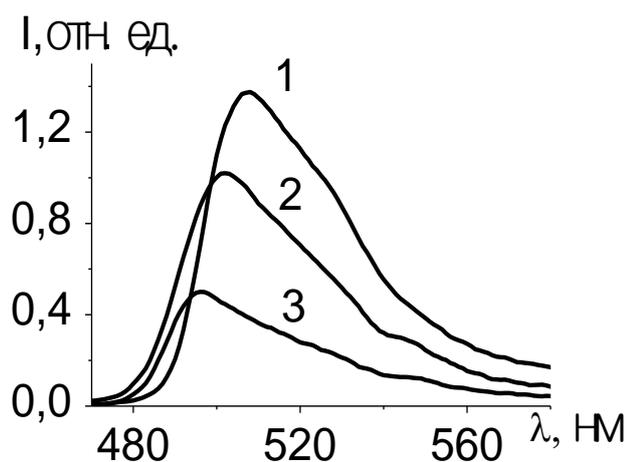


Рисунок 3.16 – Изменение спектров флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 460 \text{ нм}$) $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в этаноле, 10^{-5} М при добавлении раствора 33 % (10.8 М) HCl: 1 – нейтральный этанольный раствор, 2 – 0,0001 % раствор 33 % HCl в воде, 3 – 10 % раствор 33 % HCl в воде

Отнесение поглощения в сильноокислом растворе к поглощению протонированного по пиррольному азоту лиганда подтверждается совпадением спектров подкисленных растворов дипиррометенатов цинка и BF_2 в соответствующих комплексах с одинаковыми по структуре лигандами: $\lambda_{\text{max}} = 465\text{-}467 \text{ нм}$ для Zn-тетраметил- и тетраметил-BODIPY- лиганда и $485\text{-}489 \text{ нм}$ для $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ -лиганда без комплексообразователей ([77], таблица 6). В то же время спектры поглощения соответствующих нейтральных дипиррометенатов различаются существенно (на 20 нм) ([76, 77], таблица 6). В спектрах флуоресценции тоже наблюдаются изменения: при переходе лиганда в протонированную по пиррольному азоту форму интенсивность флуоресценции уменьшается из-за увеличения доли образующихся протонированных почти нефлуоресцирующих лигандов с незначительным коротковолновым сдвигом максимума в соответствии с изменениями поглощения (рисунок 3.16). При этом, введение атомов брома в α -положения пиррольных ядер повышает стабильность комплекса сильнее, чем для замещенных по β -позициям аналогов (таблица 6).

Можно предположить, что вследствие высокой электроотрицательности атомов брома наблюдается понижение электронной плотности на координированных атомах азота и, соответственно, их основности, это затрудняет атаку координированных атомов азота протоном в начальной стадии, лимитирующей процесс протолитической диссоциации хелатов. В результате описанный эффект доминирует над противоположным по знаку эффектом ослабления координационных связей Zn–N, вызванным тем же структурным фактором, т.е. оттоком электронной плотности на атомы брома.

На основании зависимости, полученной Ферстером [78]: $-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_1)^{\Phi-K} = -\lg[\text{HCl}]_{50}(S_0) + 0.002(v_A - v_{\text{AH}^+})$, где v_A и v_{AH^+} – волновые числа максимумов поглощения (в см^{-1}) для нейтрального соединения и его протонированной формы, соответственно, были определены значения $-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_1)^{\Phi-K}$ для $(S_1)^{\Phi-K}$ состояний (таблица 6). Из таблицы следует, что комплексы с цинком в протонодонорных средах менее стабильны (распадаются при меньшей концентрации кислоты), как в основном, так и в возбужденных $(S_1)^{\Phi-K}$ состояниях по сравнению с BODIPY для аналогичных лигандов [77]. Увеличение стабильности комплексов во Франк-Кондоновских состояниях, полученное в результате коротковолнового сдвига поглощения протонированного лиганда относительно поглощения нейтрального комплекса ([65], таблица 6), также связано с переносом электронной плотности от пиррольных азотов к электроотрицательным бромам при возбуждении. При переходе к S_1 флуоресцентному состоянию стабильность, как правило, уменьшается из-за влияния равновесной сольватной оболочки, стабилизирующей изменение электронной плотности на связи с комплексообразователем и понижающей эффективность присоединения протона к пиррольному азоту (рисунок 3.16).

Устойчивость $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$ -комплексов продолжает увеличиваться при замене тетраметильных заместителей на более электроотрицательные тетрафенильные (рисунки 3.17, 3.18 и 3.19), что предположительно должно понижать электронную населенность связи Zn–N_{пирр} в сравнении с алкилзамещенными лигандами и повышать стабильность комплексов (к отрыву комплексообразователя) в

протонодонорных растворителях. Такое предположение требует далее подтверждения квантово-химическими расчетами.

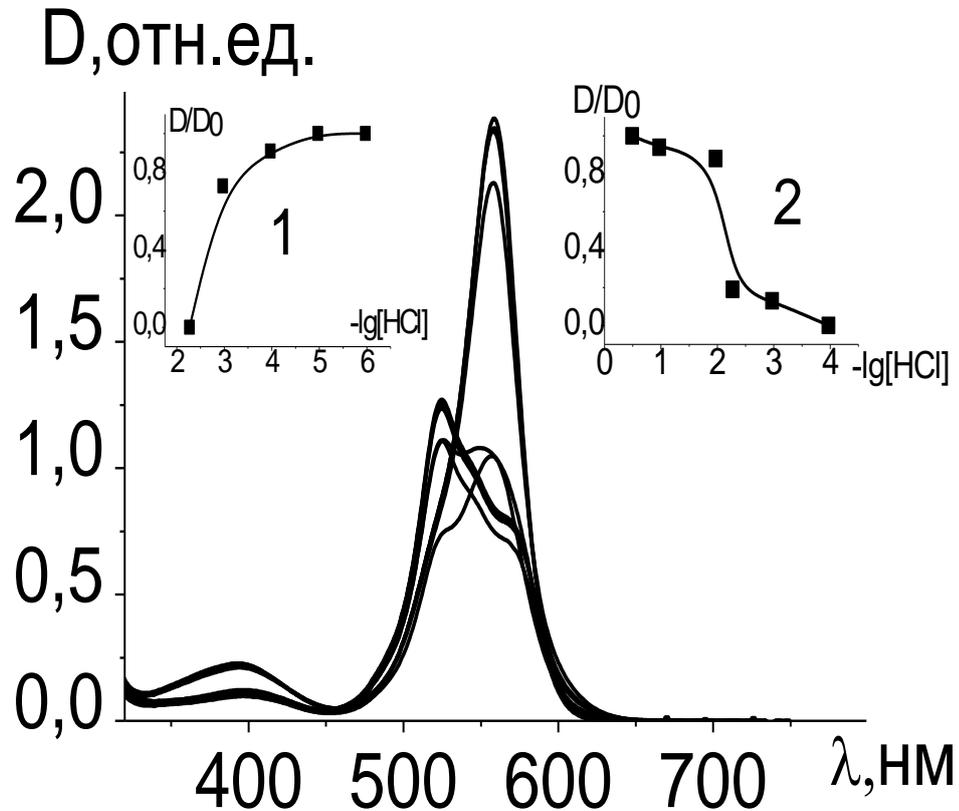


Рисунок 3.17 – Изменение спектров поглощения $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ в этаноле, 10^{-5} М при добавлении от 0,000001 до 5 % раствора 33 % (10.8 М) HCl в воде. На вставках: экспериментальные кривые титрования, построенные по падению интенсивности поглощения на 525 нм (1) и по росту интенсивности поглощения на 550 нм (2)

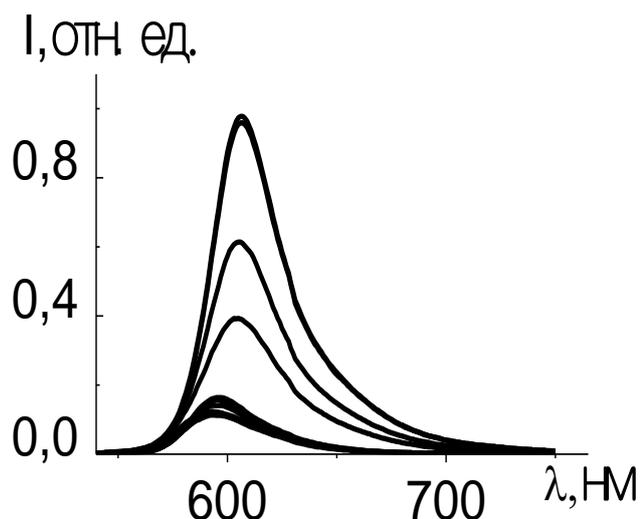


Рисунок 3.18 – Изменение спектров флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 510 \text{ нм}$) (б) $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ в этаноле, 10^{-5} М при добавлении от 0,000001 до 5 % раствора 33 % (10.8 М) HCl в воде

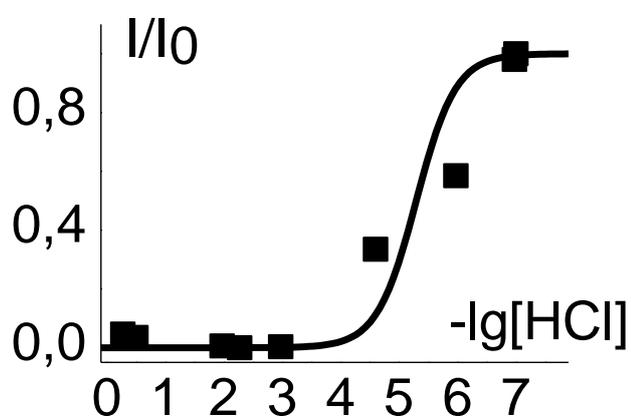


Рисунок 3.19 – кривая титрования, характеризующая исчезновение флуоресценции комплекса $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$

В отличие от алкил- и галоген-замещенных dpm -лигандов (рисунки 3.24 и 3.25), где при взаимодействии с протонодонорной сольватной оболочкой сразу наблюдается процесс протонирования пиррольного азота с последующим выходом Zn из комплекса, характеризуемый одной изобестической точкой (рисунок 3.15), в комплексах цинка с $\text{Ph}_4\text{-dpm}$ -лигандами наблюдается две (для

$[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$) и даже три (для $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$) – изобестических точки при изменении спектров поглощения по мере роста концентрации HCl (рисунки 3.17, 3.20). Предполагается, что взаимодействия $[\text{Zn}(\text{тетрафенил-dpm})_2]$ комплексов с протонами сольватной оболочки при меньших концентрациях протонов осуществляются с конкурирующим протоноакцепторным центром лиганда без выхода комплексообразователя из комплекса. Экспериментальные кривые титрования, построенные по падению поглощения комплекса на 525 и 570 нм (рисунок 3.17) (при добавлении 10^{-6} – 10^{-4} М HCl), характеризуют уменьшение концентрации исходного $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ комплекса с исчезновением двух максимумов в видимой области и образованием промежуточного комплекса цинка(II) с лигандом, протонированным по альтернативному протоноакцепторному центру, который в дальнейшем может быть установлен с помощью расчетов. Этот процесс характеризуется значением $(-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_0) = 2.8)$, рисунок 3.17, сноска, кривая (1). При дальнейшем увеличении концентрации HCl до 10^{-3} – 10^{-2} М происходит протонирование дипиррометенового лиганда еще и по другому протоноакцепторному центру $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ в S_0 состоянии (рост поглощения на 555–560 нм при $-\lg[\text{HCl}]_{50} = 2.25$ (рисунок 3.17, кривая (2)). Для определения структуры этого хромофора также необходимы квантово-химические исследования.

Экспериментальное изучение комплекса $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ в подкисленном этаноле характеризуется существованием как минимум трех процессов (рисунки 3.20, 3.21, 3.22 и 3.23).

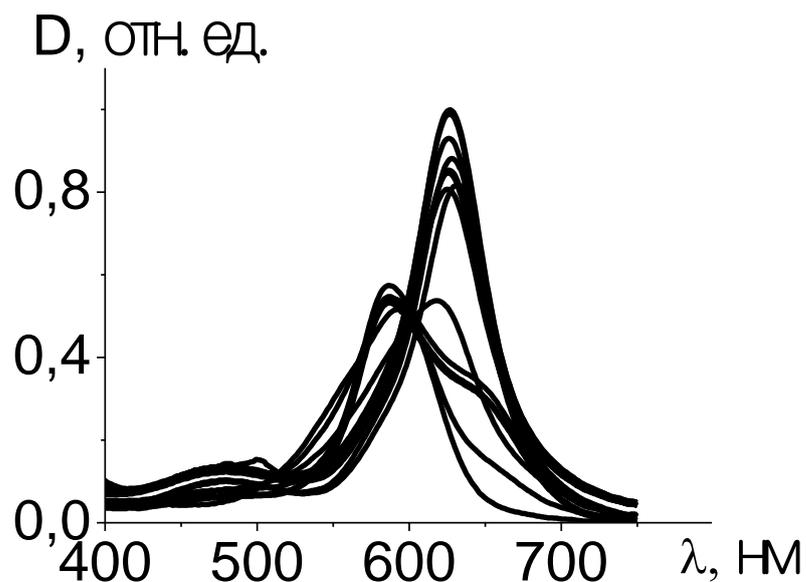


Рисунок 3.20 – Изменение спектров поглощения $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ в этаноле, 10^{-5} М при добавлении от 0,000001 до 30 % раствора 33 % (10.8 М) HCl в воде

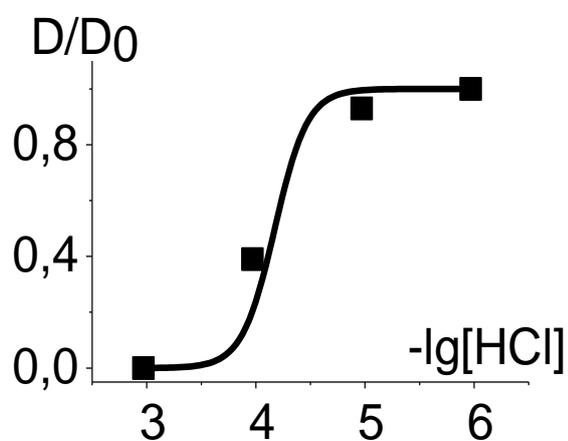


Рисунок 3.21 – Экспериментальная кривая титрования $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$, построенная по падению оптической плотности на 650 нм ($S_0\text{-}S_1$)

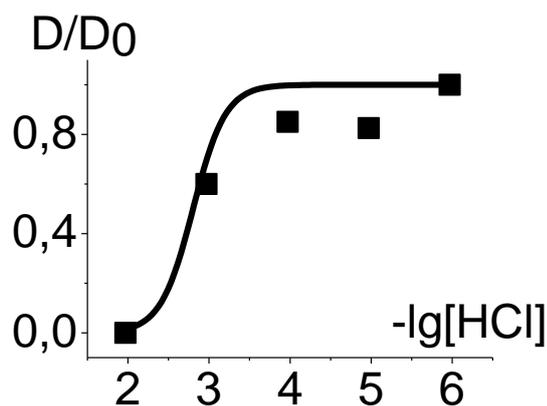


Рисунок 3.22 – Экспериментальная кривая титрования $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$, построенные по падению оптической плотности на 587 нм ($S_0\text{-}S_2$)

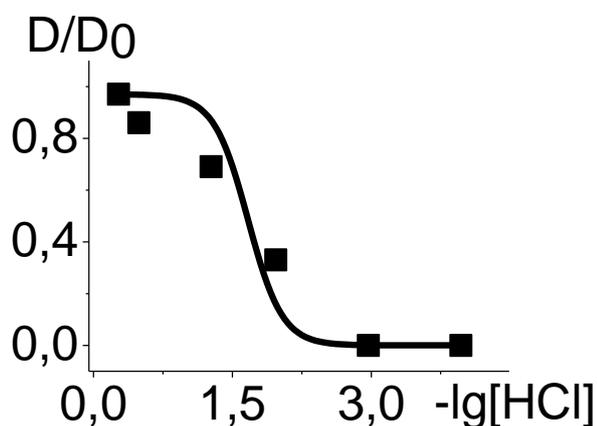


Рисунок 3.23 – Экспериментальная кривая титрования $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$, построенные по росту оптической плотности на 630 нм

Кривые титрования для этих процессов строятся: по уменьшению поглощения $S_0\text{-}S_1$ перехода на 650 нм (рисунок 3.21): ($-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_0) = 4.2$) при небольшом расширении полосы в длинноволновую сторону (до 670 нм). Следующая кривая строится по уменьшению $S_0\text{-}S_2$ поглощения на 587 нм (рисунок 3.22, $-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_0) = 3$). Наконец, третья кривая строится по росту поглощения на 630 нм, отнесенного к поглощению альтернативного протоноакцепторного центра по пиррольному азоту (рисунок 3.23, $-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_0) = 1.5$). Наличие на полученных спектральных картинах процессов протолитической

диссоциации $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ трех семейств изобестических точек (рисунок 3.20) свидетельствует о присутствии в растворах четырех форм дипиррометенового хромофора. Можно предположить, что по мере роста концентрации HCl в растворах реализуется система последовательных равновесий реакций протолитической диссоциации исходных гомолигандных хелатов до гетеролигандных $[\text{Zn}(\text{dpm})\text{Cl}]$, молекулярного лиганда Ndpm и, при значительном избытке кислоты, протонированной формы в виде соли $\text{Ndpm}\cdot\text{HCl}$, что отражается в спектрах при соответствующих изменениях интенсивности и сдвигах максимумов полос поглощения. Нельзя исключать и возможность образования протонированной по мезо-азоту формы комплекса или лиганда. Расшифровка происходящих в этих системах процессов требует результатов отдельных исследований по получению в индивидуальном виде, идентификации и детальному изучению спектральных характеристик наиболее устойчивых из перечисленных выше форм соединений, а также квантово-химического моделирования обсуждаемых многостадийных процессов.

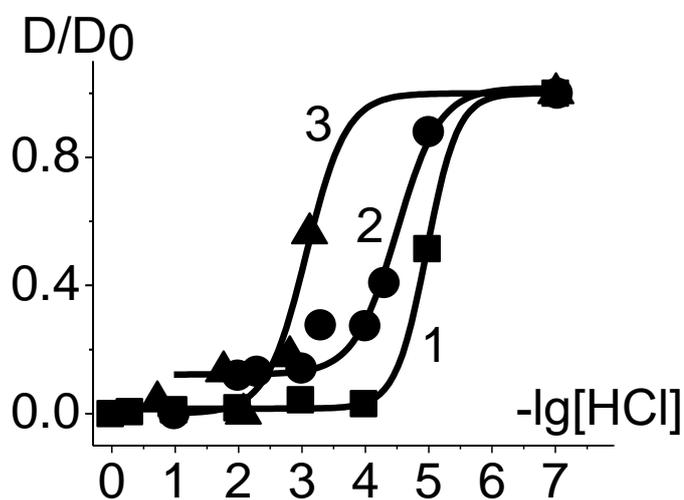


Рисунок 3.24 – Экспериментальные кривые титрования для $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ (1), $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ (2), $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{CH}_3)_2\text{-dpm})_2]$ (3), построенные по падению оптической плотности в максимуме нейтральных комплексов

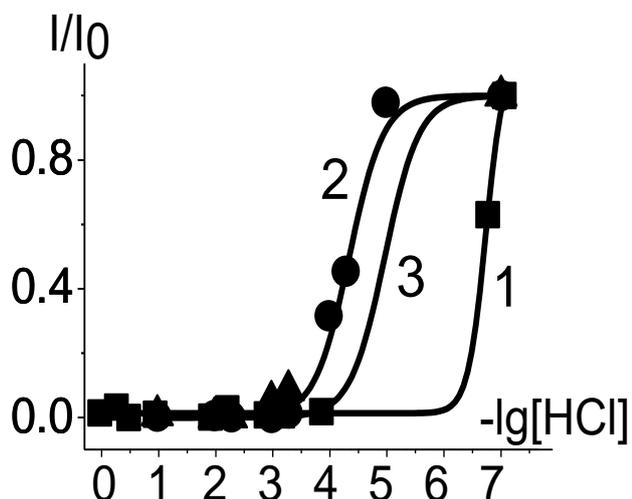


Рисунок 3.25 – Экспериментальные кривые титрования для $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ (1), $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ (2), $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{CH}_3)_2\text{-dpm})_2]$ (3), построенные по падению интенсивности полосы флуоресценции комплексов

Насыщение роста поглощения на 555–560 нм ($[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$) и 630 нм ($[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$) и их коротковолновые сдвиги относительно $S_0\text{-}S_1$ поглощения комплексов (рисунки 3.17, 3.20) указывают на завершение процесса выхода комплексообразователя из комплекса при высоких концентрациях HCl (от 1 до 30 %). Что касается отнесения промежуточных процессов к образованию определенных структур, так же, как и определения природы $S_0\text{-}S_1$ и $S_0\text{-}S_2$ спектральных переходов в комплексах цинка с тетрафенил-лигандами, на данном этапе, как сказано выше, недостаточно данных для их однозначной интерпретации: необходимо применение квантово-химических *ab-initio* расчетов таких комплексов не только в основном, но и в возбужденных состояниях, а также значений молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) в разных электронных состояниях, что выходит за рамки настоящей работы.

Приведенные результаты показывают, что в комплексах тетрафенилдипиррометена с Zn наблюдается коротковолновый сдвиг $S_0\text{-}S_1$ полосы поглощения при переходе от нейтрального комплекса к протонированному лиганду (от 570 до 555 нм для $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ и от 650 до 630 нм для $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$) с выходом комплексообразователя. Такой сдвиг,

согласно [23], является причиной повышения стабильности дипиррометенатов в $S_1^{\Phi-K}$ состоянии по сравнению с S_0 (таблица б), что может проявиться при изучении их фотостабильности в этанольных растворах.

3.5 Фотохимические свойства

Наряду с устойчивостью в протонодонорных средах была изучена фотостабильность комплексов под действием лазерного облучения для успешного практического применения изученных комплексов в различных оптических устройствах (таблица 7). Фотостабильность оптических сред в таких устройствах очень важна, потому что именно фотопревращения ответственны за ресурсные характеристики этих соединений в оптических устройствах.

Таблица 7 – Фотохимические свойства комплексов $[Zn(dpm)_2]$

Соединение, этанол	$\Phi \times 10^5$ ($\lambda_{\text{возб}}$, нм)
$[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$	7.5 (355)
$[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$	1.1 (532)
$[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$	5 (532)
$[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$	640 (355)
$[Zn(Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2-dpm)_2]$	275 (355)

Результаты, приведенные в таблице 7, показали, что самым фотостабильным из цинковых комплексов при возбуждении в длинноволновой полосе (532 нм) является $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$, что совпадает с наиболее высокой фотостабильностью аналогичных тетра-фенил-замещенных BODIPY комплексов и обеспечивается структурой лиганда. Фотораспад в этом случае связан, по-видимому, не с отрывом комплексообразователя, а с менее вероятным образованием триплетно-возбужденных состояний дипиррометената цинка и менее эффективной генерацией 1O_2 [80], с которым цинковые комплексы могут далее реагировать. При замене заместителей с фенильных на метильные

устойчивость комплексов и их фотостабильность падает, так как, в данном случае, возбуждение осуществляется в УФ (355нм), поскольку линейное поглощение на 532 нм для этого соединения отсутствует (рисунок 3.1, таблица 2), при этом может незначительно возрастет интеркомбинационная конверсия, не только в $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$, но и в $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$, как показано в [79]. Дибромзамещенные тетраметил- и диметил-дипентил-цинковые комплексы при УФ-возбуждении (355 нм) демонстрируют более низкую фотостабильность (квантовый выход фотопревращений при УФ-возбуждении выше на два порядка, таблица 7). Это еще раз подтверждает, что механизм фотопревращений дипиррометенатов сложный, обусловленный как устойчивостью в протонодонорных средах при возбуждении в $S_1^{\text{Ф-К}}$, так и более эффективным образованием $^1\text{O}_2$ галогенированными комплексами за счет увеличения выхода Т-состояний согласно эффекту «тяжелого атома», и последующего взаимодействия с $^1\text{O}_2$ исходных $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{CH}_3)_2\text{-dpm})_2]$ комплексов. Как сказано выше, самым фотостабильным из изученных здесь является $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ -комплекс, а не наиболее устойчивый в $(S_1)^{\text{Ф-К}}$ состоянии в протонодонорных средах $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ -комплекс. Предполагается, что фотопревращения комплексов тетрафенил-аза-замещенных $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$ осуществляются при суммарном участии специфической сольватной оболочки в возбужденном $S_1^{\text{Ф-К}}$ состоянии, обладающем более высокой устойчивостью, и высокой эффективностью образования в таких комплексах Т-состояний с последующей генерацией $^1\text{O}_2$, для которой $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ -комплекс наиболее предпочтителен, как показано в [81].

Для успешного практического использования дипиррометенатов с цинком в качестве сенсорной среды на кислород в газовой смеси и фотосенсибилизатора $^1\text{O}_2$ необходимо найти способы повышения фотостабильности. Возможным путем для генерирующих вынужденное излучение BODIPY-комплексов является добавление в раствор дипиррометенатов диазабициклооктана (DABCO) [82], обладающего щелочной реакцией, и предотвращающего атаку протона на протоноакцепторный центр BODIPY, что увеличивает фотостабильность в 5–13

раз [83]. Однако, DABCO, наряду со щелочными свойствами является известным тушителем триплетов и синглетного кислорода, что противодействует использованию сред на основе дипиррометенатов цинка в качестве сред для сенсоров на кислород и фотосенсибилизаторов $^1\text{O}_2$. Необходимы дальнейшие исследования для решения этих противоречий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенных исследований можно сделать следующие **выводы**:

1. На основе данных электронной спектроскопии установлено влияние структуры лиганда дипиррометиновых комплексов цинка на их физико-химические свойства (спектрально-люминесцентные, сенсорные, устойчивость в протонодонорных средах и фотостабильность) под действием лазерного излучения с различной энергией и интенсивностью в условиях изменения температуры и состава окружающей газовой среды.

2. Показано, что фотофизические и фотохимические характеристики поглощения и излучения определяются не только структурой лигандов и комплексообразователем, но и природой растворителя, в том числе устойчивостью дипиррометенатов в разных электронных состояниях.

3. Замена комплексообразователя – бора(III) на цинк(II) – влечет за собой не только двухкратное увеличение числа координируемых хромофорных лигандов и увеличение экстинкции, но и повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению флуоресценции и появлению фосфоресценции даже без галогензамещения лигандов.

4. Замещение в лиганде дипиррометената с цинком метиленового мезо-спейсера на атом азота не только смещает максимумы поглощения и флуоресценции в длинноволновую область, но и уменьшает выход флуоресценции и приводит к появлению фосфоресценции дипиррометенатов в том числе для аза-BODIPY. Этот эффект связан с ростом интеркомбинационной конверсии в результате появления в видимой и ближней УФ-области энергетических состояний $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$ и $\sigma\pi^*$ типа разной мультиплетности, сформированных с участием орбиталей, в которых участвует мезо-азот.

5. Изменение растворителя мало влияет на характеристики спектров поглощения и флуоресценции, но существенно изменяет фотофизику и фотохимию дипиррометенатов. Переход от неполярного циклогексана к

специфическому этанолу, способному к дополнительным взаимодействиям с комплексообразователями и гетероатомами, увеличивает долю безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения за счет «перестроек» внутри ближней сольватной сферы, которые тормозятся в замороженном состоянии, увеличивая выход не только флуоресценции, но и фосфоресценции в результате конкуренции фотопроцессов.

6. Анализ результатов по исследованию устойчивости в протонодонорных средах показал, что устойчивость $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$ в целом ниже, чем соответствующих BODIPY с аналогичным лигандом. Совпадение спектров протонированных лигандов тетраметил-дипиррометенатов бора и цинка при одинаковых лигандах подтверждает предложенный механизм распада, связанный с протонированием пиррольного азота и последующим необратимым выходом комплексообразователя. Введение электроотрицательных заместителей увеличивает устойчивость комплексов.

7. Изучение фотостабильности и устойчивости дипиррометенатов в возбужденном $S_1^{\text{Ф-К}}$ состоянии показало, что самым фотостабильным при возбуждении на 532 нм является $[\text{Zn}(\text{Ph}_4\text{-dpm})_2]$, что согласуется с аналогичной зависимостью для BODIPY, т.е. обеспечивается лигандом. Минимальный выход фотопревращений обеспечивается максимальной устойчивостью в $S_1^{\text{Ф-К}}$ состоянии и минимальным выходом $^1\text{O}_2$. Совокупность полученных результатов показала, что механизм фотопревращений дипиррометенатов сложный, осуществляется при суммарном участии специфической сольватной оболочки и эффективности образования T-состояний при возбуждении. Полученные результаты показывают, что данная фотостабильность достаточна для создания сенсорных сред.

8. Установлено, что твердотельные образцы из метилцеллюлозы, окрашенные комплексами $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{dpm})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{dpm})_2]$ хорошо фосфоресцируют ($\lambda^{\text{макс}} = 744\text{--}745$ нм) и изменяют интенсивность фосфоресценции в зависимости от состава газовой смеси ($\text{Ar}+\text{O}_2$): тушат фосфоресценцию в атмосфере кислорода и увеличивают ее интенсивность в атмосфере аргона. Показано, что зависимость Штерна-Фольмера

$(I/I_0) = 1 + K_{\text{туш}} \times [\text{O}_2]$ имеет прямолинейный участок, что указывает на перспективность дальнейшей темы в области создания сенсорных сред для оптического определения концентрации кислорода в газовой смеси.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в продолжении исследования галогензамещенных цинковых комплексов дипиррометенов в качестве эффективных и экономически выгодных сенсорных сред на кислород. Полученные данные являются основой для создания рекомендаций по целенаправленному синтезу дипиррометенатов цинка различной структуры с определенным набором физико-химических свойств для применения в современных оптических технологиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс. – М. : Мир, 2004. – 728 с.
2. Антина Е. В. Химия билирубина и его аналогов / Е. В. Антина, Е. В. Румянцев. – М. : Красанд, 2008. – 346 с.
3. Румянцев Е. В. Билирубин и его синтетические аналоги: сольватация, кислотнo-основные, координационные свойства : автореф. дис. ...канд. хим. наук / Румянцев Евгений Владимирович. – Иваново, 2006. – 18 с.
4. Makarova S. P. Effect of structural and solvent factors on the chromophore properties and stability of chemical forms of linear tetrapyrroles / S. P. Makarova, E. V. Rumyantsev, E. V. Antina // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2008. – Vol. 78. – P.1770–1774.
5. Berezin M. B. 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 / M. B. Berezin, E. V. Antina, G. B. Guseva // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2012. – Vol. 82. – P. 1287–1292.
6. Дудина Н. А. Синтез, спектрально-люминесцентные свойства и фотоустойчивость комплексов Zn(II) с дипирринами, модифицированными по периферии и мезо-спейсеру / Н. А. Дудина, А. Ю. Никонова, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин // *Химия гетероциклических соединений.* – 2013. – № 12. – С. 1878–1886.
7. Фишер Г. Химия пиррола / Г. Фишер, Г. Орт. – Л. : Онти-Химтеорет, 1937. – 494 с.
8. Wood T. E. Dinuclear zinc(II) double-helicates of homochirally substituted bis(dipyrromethene)s / T. E. Wood, A. C. Ross, N. D. Dalgleish, E. D. Power, A. Tompson, X. Chen, Y. Okamoto // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70. – P. 9967–9974.
9. Джоуль Дж. Основы химии гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, Г. Смит. – М. : Мир, 1975. – 398 с.

10. Rossiter J. T. Aromatic biotransformations 2: production of novel chiral fluorinated 3,5-cyclihexadiene-cis-1,2-diol-1-carboxilates / J.T. Rossiter, S.R. Williams, A.E.Cass, D.W. Robbons // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – Vol. 28. – P. 5173-5174.

11. Montalban A. G. Synthesis and reactions of dipyrromethene-2,10-dicarboxylates / A. G. Montalban, A. J. Herrera, J. Johannsen, J. Beck, T. Gobet, M. Vrettou, A. J. White, D. J. Williams // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43. – P. 1751-1753

12. Treibs A. Difluorboryl-komplex von di- and tripyrrylmethenen / A. Treibs, F. H. Kreuzer // *Liebigs Ann. Chem.* – 1968. – Vol. 718. – P. 208–223.

13. Meallet-Renault R. Fluorescent nanoparticles as selective Cu(II) sensors / R. Meallet-Renault, A. Herault, J. J. Vachon, R. B. Pansu, S. Amigoni-Gerbier, C. Larpent // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2006. – Vol. 5. – P. 300–310.

14. Okujima T. Synthesis of π -expanded BODIPYs and their fluorescent properties in the visible-near-infrared region / T. Okujima, Y. Tomimori, J. Nakamura, H. Yamada, H. Uno, N. Ono // *Tetrahedron.* – 2010. – Vol. 66. – P. 6895–6900.

15. Khan T. K. Synthesis and photophysical properties of covalently linked boron dipyrromethene dyads / T. K. Khan, M. S. Shaikh, M. Ravikanth // *Dyes and Pigments.* – 2012. – Vol. 94. – P. 66–73.

16. Антина Е. В. Синтез, устойчивость в растворах, спектральные и термические свойства бромистоводородных солей алкилзамещенных 3,3'-бис(дипирролилметенов) / Е. В. Антина, Г. Б. Гусева, Н. А. Дудина, А. И. Вьюгина // *ЖНХ.* – 2010. – Т. 55. – С. 1246–1252.

17. Антина Е. В. Химия билирубина и его аналогов / Е. В. Антина, Е. В. Румянцев. М. : Красанд – 2009 – с. 352.

18. Teets T. S. Homoleptic, Four-Coordinate Azadipyrromethene Complexes of a Zinc and Mercury / T. S. Teets, D. V. Partyka, J. B. Updegraff III, T. G. Gray // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47, is. 7. – P. 2338–2346.

19. Palma A. Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tetraphenylazadipyrromethene / A. Palma, J. F. Gallagher, H. Muller-Bunz, J. Wolowska, E. J. L. McInnes, D. F. O'Shea // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 273–279.

20. Moteksitis R. J. Halogenated Symmetrical Dipyrromethene Chelates / R. J. Moteksitis, X. E. Martell // Inorg. Chem. – 1970. – Vol. 9, is. 8. – P. 1832–1839.

21. Halper S. R. Preparation and characterization of asymmetric α -alkoxy dipyririn ligands and their metal complexes / S. R. Halper, J. R. Stork, S. M. Cohen // Dalton Trans. – 2007. – Vol. 10. – P. 1067–1074.

22. Yadav M. First examples of homo-/heteroleptic bi-/tri-nuclear complexes containing 5-ferrocenyldipyrromethene / M. Yadav, P. Kumar, A. K. Singh, J. Ribas, D. Sh. Pandey // Dalton Trans. – 2009. – P. 9929–9934.

23. Гусева Г. Б. Влияние природы катиона на некоторые физико-химические свойства комплексов ряда *d*-металлов с α, α -дипирролилметеном / Г. Б. Гусева, Е. В. Антина, А. С. Семейкин, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин // ЖОХ. – 2002. – Т. 72, вып. 8. – С. 1391–1395.

24. Kobayashi J. Synthesis and Reversible Control of the Fluorescent Properties of a Divalent Tin Dipyrromethene / J. Kobayashi, T. Kushida, T. Kawashima // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131, is. 31. – P. 10836–10837.

25. Cipot-Wechsler J. Synthesis and Reactivity of a Dipyririnolithium Complex / J. Cipot-Wechsler, Ali A. Al-Sheikh, E. E. Chapman, T. St. Cameron, A. Thompson // Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46, is. 26. – P. 10947–10949.

26. Дудкин В. И. Квантовая электроника. Приборы и их применение / В. И. Дудкин, Л. Н. Пахомов. – М. : Техносфера, 2006. – 432 с.

27. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. – М. : Техносфера, 2007. – 368 с.

28. Земский В. И. Физика и техника импульсных лазеров на красителях / В. И. Земский, Ю. Л. Колесников, И. К. Мешковский. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2005. – 176 с.

29. Costela A. Efficient and highly photostable solid-state dye lasers based on modified dipyrromethene.BF₂ complexes incorporated into solid matrices of poly(methyl methacrylate) / A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez, F. Amat-Guerri, M. Liras, R. Sastre // Appl. Phys. B. – 2003. – Vol. 76. – P. 365–369.

30. Costela A. Photophysical and lasing properties of new analogs of the boron-dipyrromethene laser dye PM567 in liquid solution / A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. Lopez Arbeloa, J. Banuelos Prieto, I. Lopez Arbeloa // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – Vol. 106. – P. 7736–7742.

31. Costela A. New analogues of the BODIPY dye PM597: photophysical and lasing properties in liquid solutions and in solid polymeric matrices / A. Costela, I. Garcia-Moreno, M. Pintado-Sierra, F. Amat-Guerri, R. Sastre, M. Liras, F. Lopez Arbeloa, J. Banuelos Prieto, I. Lopez Arbeloa // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113. – P. 8118–8124.

32. Guo F. Platinum-Acetylide Polymer Based Solar Cells: Involvement of the Triplet State for Energy Conversion / F. Guo, Y. Gi. Kim, J. R. Reynolds, K. S. Schanze // *Chem. Commun.* – 2006. – № 17. – P. 1887–1889.

33. Майер Г. В. Активные полимерные волокна с органическими красителями. Генерация и усиление когерентное излучения / Г. В. Майер, Т. Н. Копылова, В. А. Светличный, В. М. Подгаецкий, С. М. Долотов, О. В. Пономарева, А. Е. Монич, Е. А. Монич // *Квантовая электроника.* – 2007. – Т. 37. – С. 53–59.

34. Артюхов В. Я. Комплексный подход к разработке и созданию активных сред перестраиваемых лазеров / В. Я. Артюхов, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер // *Оптика атм. и океана.* – 2010. – Т. 23. – С. 913–918.

35. Evans R. C. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes / R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – Vol. 250. – P. 2093–2126.

36. Ермолина Е. Г. Спектрально-кинетические характеристики лютецийсодержащих тетрапирролов / Е. Г. Ермолина, Р. Т. Кузнецова, И. П. Поздняков, В. Ф. Плюснин, С. С. Смола, Н. Н. Семенишин // *ХВЭ.* – 2014. – Т. 48. – С. 312–318.

37. Antina E. V. Peculiarities of the interspecies interactions of metallocomplexes of structurally similar α,α -dipyrrolylmethene and porphyrin with organic solvents /

E. V. Antina, G. B. Guseva, I. V. V'yugin // *Rus. J. Phys. Chem.* – 2006. – Vol. 80. – Suppl. 1. – P. S1–S6.

38. You Y. Photofunctional triplet excited states of cyclometalated Ir(III) complexes: beyond electroluminescence. / Y. You, W. Nam // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41. – P. 7061–7084.

39. Duan X. The synthesis of polarity-sensitive fluorescent dyes based on the BODIPY chromophore / X. Duan, P. Li, P. Li, T. Xie, F. Yu, B. Tang // *Dyes and Pigments.* – 2011. – Vol. 89. – P. 217–222.

40. Хлебунов А. А. Экспериментальный комплекс для изучения характеристик оптических сенсорных материалов / А. А. Хлебунов, Д. С. Ионов, П. В. Комаров, В. М. Аристархов, В. А. Сажников, А. Н. Петров, М. В. Алфимов // *Приборы и техника эксперимента.* – 2009. – № 1. – С. 145–150.

41. Ermolina E. G. Novel quenchometric oxygen sensing material based on diiodine-substituted boron dipyrromethene dye / E. G. Ermolina, R. T. Kuznetsova, Yu. V. Aksenova, R. M. Gadirov, T. N. Kopylova, E. V. Antina, M. B. Berezin, A. S. Semeikin // *Sensors and Actuat. B.* – 2014. – Vol. 197. – P. 206–210.

42. Zhao Q. Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes / Q. Zhao, F. Li and C. Huang // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39. – P. 3007–3030.

43. Germain M. Fluorescent detection of nitroaromatics and 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB) by a zinc complex: (salophen)Zn / Germain M., Vargo T., Khaliffah P., Knapp M. // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 4422–4429.

44. Ушаков Е. Н. Оптические молекулярные сенсоры и фотоуправляемые рецепторы на основе краун-эфиров / Е. Н. Ушаков, М. В. Алфимов, С. П. Громов // *Российские нанотехнологии.* – 2008. – Т. 3, № 1–2. – С.42–59.

45. Цивадзе А. Ю. Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краунзамещенных тетрапирролов // *Успехи химии.* – 2004. – Т. 73, №1. – С.6–25.

46. Самсонова Л. Г. Экспериментальное и теоретическое исследование спектрально-люминесцентных свойств ряда акридиновых соединений / Л. Г. Самсонова, Н. И. Селиванов, Т. Н. Копылова, В. Я. Артюхов, Г. В. Майер,

В. Г. Плотников, В. А. Сажников, А. А. Хлебунов, М. В. Алфимов // ХВЭ. – 2009. – Т.43, № 2. – С.149–159.

47. Stacey O. J. New avenues in the design and potential application of metal complexes for photodynamic therapy/ O. J. Stacey, S. J. Pope // RSC Adv. – 2013. – Vol. 3. – P.25550–25564.

48. Лазеры в медицине. Под. ред. Н. Н. Петрищева. – СПб. – 1999. – 108 с.

49. Sternberg E. D. Porphyrin-based Photosensitizers for Use in Photodynamic Therapy/ E. D. Sternberg, D. Dolphin // Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54. – P. 4151–4202.

50. Kautsky H. Request permissions. Quenching of luminescence by oxygen. / H. Kautsky// Trans. Faraday Soc. – 1939. – Vol. 35. – P. 216–219.

51. Celli, J.P. Imaging and Photodynamic Therapy: Mechanisms, Monitoring, and Optimization / J. P. Celli, B. Q. Spring, I. Rizvi, C. L. Evans, K. S. Samkoe, S. Verma, B. W. Pogue, T. Hasan // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110. – P. 2795-2838.

52. Duran-Sampedro G. Chlorinated BODIPYs: Surprisingly Efficient and Highly Photostable Laser / G. Duran-Sampedro, A. R. Agarrabeitia, I. Garcia-Moreno, A. Costela, J. Bañuelos, T. Arbeloa, I. López Arbeloa, J. L. Chiara, M. J. Ortiz, // Eur. J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 2012, № 37. – P. 6335–6350.

53. Porretta G. C. Research on substances with antibacterial and antifungal activities. Note VI.Synthesis and microbiological activity of new derivatives of 1,5-diarylpyrrole and 1,4-pyrrolophenylene / G. C. Porretta, F. Cerreto, R. Fioravanti et al. // Farmoco. Ed. Sci. – 1989. – Vol. 44, № 1. – P. 51–63.

54. Ermolina E. G. Photophysics and oxygen sensing properties of tetraphenylporphyrin lanthanide complexes / E. G. Ermolina, R. T. Kuznetsova, T. A. Solodova, E. N. Telminov, T. N. Kopylova, G. V. Mayer, N. N. Semenishin, N. V. Rusakova, Yu. V. Korovin // Dyes and Pigments. A. – 2013. – Vol. 97. – P. 209–214.

55. Спектрофлуориметр СМ 2203 [Электронный ресурс] // ООО «Промэнерголаб» – Лабораторное оборудование и приборы. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <http://www.czl.ru/catalog/optical->

instruments/fluorometry/spektrofluorimetr-СМ-2203.html (дата обращения 15.06.2019).

56. Спектрофлуориметр Модель СМ 2203 [Электронный ресурс] // ЗАО «СОЛАР». – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <http://www.solar.by/spektrofluorimetr.html> (дата обращения 15.06.2019).

57. Cary Eclipse fluorescence spectrometer [Электронный ресурс] // Agilent Technologies. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/Molecular-Spectroscopy/Cary-Eclipse-Fluorescence-Spectrophotometer/Pages/default.aspx> (дата обращения 15.06.2019).

58. Кузнецова Р. Т. Определение концентрации кислорода и аммиака в газовой смеси методом оптической сенсорики : [учеб. Пособие по специальности «Фотохимия»] / Р. Т. Кузнецова, Е. Г. Ермолина. – Томск. : Изд-во Том. гос. ун-та, 2014. – 30 с.

59. Antina E. V. Synthesis, stability in solutions, and spectral and thermal properties of alkyl-substituted 3,3'-bis(dipyrromethene) hydrobromides / E. V. Antina, G. B. Guseva, N. A. Dudina, and A. I. V'yugin // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 55. – P. 1172–1178.

60. Румянцев Е. В. Закономерности кинетической устойчивости борфторидных комплексов дипирролилметенов к действию кислот / Е. В. Румянцев, С. Н. Алешин, А. Десоки, Ю. С. Марфин, Е. В. Антина // *Журнал неорг. химии.* – 2013. – Т. 58. – С. 674–679.

61. Nd:YAG-лазер [Электронный ресурс] // Википедия: свободная энцикл. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Nd:YAG-%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%B5%D1%80> (дата обращения 15.06.2019).

62. Nd:YAG импульсные лазеры [Электронный ресурс] // Solar Laser Systems. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2015. – URL: <http://solarlaser.com/ru/products/nd-yag-pulsed-lasers> (дата обращения 15.06.2019).

63. Valiev R. R. The computational and experimental investigations of photophysical and spectroscopic properties of BF₂ dipyrromethene complexes /

R. R. Valiev, A. N. Sinelnikov, Y. V. Aksenova et al. // *Spectrochim. Acta A.* – 2014. – Vol. 117. – P. 323–329.

64. Cui A. Synthesis, spectral properties and photostability of novel boron–dipyrromethene dyes / A. Cui, X. Peng, J. Fan, X. Chen, Y. Wu, B. Guo // *J. Photochem. Photobiol., A.* – 2007. – Vol. 86. – P. 85–92.

65. Паркер С. Фотолюминесценция растворов / С. Паркер. – М. : Мир, 1972. – 510 с.

66. Кузнецова Р. Т. Особенности фотопревращений в органических соединениях при мощном лазерном возбуждении: дис. ... д-ра. физ.мат. наук / Р. Т. Кузнецова. – Томск, 2000. – 325 с.

67. Yogo T. Highly Efficient and Photostable Photosensitizer Based on BODIPY Chromophore / T. Yogo, Y. Urano, Y. Ishitsuka, F. Maniwa, T. Nagano // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 12162–12163.

68. Kuznetsova R. T. Photonics of coordination complexes of dipyrrens with p- and d-block elements for application in optical devices / R. T. Kuznetsova, Iu. V. Aksenova, D. E. Bashkirtsev, A. A. Prokopenko, V. A. Pomogaev, E. V. Antina, M. B. Berezin, N. A. Bumagina // *JPPA: Chemistry.* – 2018. – Vol. 354. – P. 147–54.

69. Кузнецова Р. Т. Фотоника метил- и фенилзамещенных дипирринов и аза-дипирринов цинка(II) и бора(III) / Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова, Д. Е. Башкирцев и др. // *ХВЭ.* – 2015. – Т. 49, № 1. – С. 18–25.

70. Pozdnyakov I. P. Photophysics of diiodine-substituted fluorinated borondipyrromethene: a time resolved study / I. P. Pozdnyakov, Yu. V. Aksenova, E. G. Ermolina, A. A. Melnikov, R. T. Kuznetsova, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, M. B. Berezin, A. S. Semeikin, S. V. Chekalin // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 585. – P. 49–52.

71. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей / А. Н. Теренин. – Л. : Наука, 1968. – 614 с.

72. Кузнецова Р. Т. Изучение фотопроцессов в координационных соединениях цинка(II) и бора(III) с открытоцепными олигопирролами для

использования в оптических устройствах / Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова, О. О. Орловская и др. // ХВЭ. – 2012. – Т. 46, № 6. – С. 464–475.

73. Кузнецова Р. Т. Фотоника цинковых комплексов 3,3'-бис(дипирролилметенов) / Р. Т. Кузнецова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер, О. О. Сикорская, Е. Г. Ермолина, Г. Б. Гусева, Л. А. Антипа / Опт. и Спектр. – 2011. – Т. 110. – С. 420–427.

74. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений / Р. Н. Нурмухаметов. – М. : Химия, 1981. – 216 с.

75. Стельмах Г. Ф. Двухквантовое возбуждение флуоресценции из верхних возбужденных состояний в молекулах металлопорфиринов / Стельмах Г. Ф., Цвирко М. П. // Опт. и Спектр. – 1980. – Т. 48, №1. – С. 185–188.

76. Нуранеева Е. Н. Влияние особенностей галогенирования на устойчивость координационных соединений цинка(II) с моноиод- и дибромдипиррометенами / Е. Н. Нуранеева, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // ЖОХ. – 2017. – Т. 87, № 7. – С. 1157–1163.

77. Aksenova Iu. V. Stabilities of a series of dipyrin difluoroborates in protic solvents in the ground and electron-excited states / Iu. V. Aksenova, R. T. Kuznetsova, E. N. Tel'minov // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2016. – Vol. 90, is. 2. – P. 349–357.

78. Гусева Г. Б. Влияние природы катиона на некоторые физико-химические свойства комплексов ряда d-металлов с α,α -дипирролилметеном / Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа, А. С. Семейкин, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин // ЖОХ. – 2002. – Т. 72, вып. 8. – С. 1391–1395.

79. Awuah S. G. Singlet oxygen generation by novel NIR BODIPY dyes / S. G. Awuah, J. Polreis, V. Biradar, Y. You // Org. Lett. – 2011. – Vol. 13. – P. 3884–3887.

80. Kamkaew A. BODIPY dyes in photodynamic therapy / A. Kamkaew, S. H. Lim, H. B. Lee, L. V. Kiew, L. Y. Chung, K. Burgess // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 77–88.

81. Ortiz M. J. Synthesis and functionalization of new polyhalogenated BODIPY dyes. Study of their photophysical properties and singlet oxygen generation /

M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, G. Duran– Sampedro, J. B. Prieto, T. A. Lopez, W. A. Massad, H. A. Montejano, N. A. García and I. L. Arbeloa // *Tetrahedron*. – 2012. – Vol. 68. – P.1153–1162.

82. Ютанова С. Л. Оптические характеристики новых люминофоров на основе борфторидных комплексов замещенных дипирролилметенов / С. Л. Ютанова, Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова, Е. Н. Тельминов, М. Б. Березин // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Т. 56, № 3. – С. 23–27.

83. Кузнецова Р. Т. Генерационные характеристики дифторборатов производных 2,2'-дипирролилметена в твердотельных матрицах / Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова, Т. А. Солодова и др. // *Квантовая электроника*. – 2014. – Т. 44, № 3. – С. 206–212.