

## ФОТОНИКА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ

© 2015 Ю.В.Аксенова<sup>1</sup>, Р.Т.Кузнецова<sup>1</sup>, М.Б.Березин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, г. Иваново

Поступила в редакцию 05.02.2015

Представлены результаты изучения спектрально-люминесцентных свойств ряда новых эффективно излучающих флуорофоров (дифторборатов дипирролилметенов – BODIPY) различного строения. Исследованы генерационные и фотохимические свойства комплексов под действием лазерного облучения. На основе анализа полученных результатов обсуждаются возможности практического применения данных соединений для создания различных оптических устройств.

*Ключевые слова:* дипиррометены, BODIPY, фотоника лазерных красителей, фотостабильность.

### ВВЕДЕНИЕ

Обладая интенсивной флуоресценцией в видимой области и хорошей фотостойкостью [1-3] борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) успешно зарекомендовали себя в качестве активных сред жидкостных и твердотельных перестраиваемых лазеров. Активно исследуются возможности применения в зависимости от строения в качестве сенсбилизаторов генерации водорода под действием солнечного света, в биологических исследованиях для генерации синглетного кислорода ( $^1O_2$ ), люминесцентных сенсоров и меток [1, 4].

Известно, что в зависимости от структуры лиганда и растворителя  $BF_2$ -дипирролилметены обладают различными спектральными свойствами и фотостабильностью [1, 2]. Для целенаправленного синтеза соединений с заданными свойствами необходимо фундаментальное изучение спектральных и фотофизических свойств химических модификаций борфторидных комплексов дипирролилметенов, что позволит решить проблему оптимального практического использования соединений данного класса.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования в данной работе являются новые борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY), синтезированные в Институте химии растворов РАН по методикам, подробно описанным в [5] с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматогра-

фии, ПМР и ИК спектроскопии. На рис. 1 приведены структурные формулы, названия и обозначения изученных соединений.

В качестве растворителей использовались этанол (96%), циклогексан и этилацетат марки ХЧ.

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Эффективность генерации и характеристики фотостабильности: ресурс и квантовый выход фотопревращений – изучены при возбуждении растворов красителей излучением второй ( $\lambda_{ген} = 532$  нм) и третьей ( $\lambda_{ген} = 355$  нм) гармониками Nd:YAG-лазера. Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями OPHIR NOVA II (Израиль) и GENTEC E DUO (Канада). Ресурс  $P_{90}$ , являющийся характеристикой генерационной фотостабильности среды, измерялся удельной суммарной энергией накачки (Дж/см<sup>3</sup>), поглощенной в процессе генерации, в результате чего первоначальный КПД<sub>0</sub> =  $E_{ген}/E_{нак}$  уменьшился на 10 %. Квантовый выход фотопревращений  $\phi_{ф}$  определялся с погрешностью 5 % по изменениям стационарных спектров поглощения, измеренных до и после облучения согласно методике, подробно описанной в [6].

Для оценки стабильности комплексов BODIPY и эффективности образования протонированного лиганда выбрана величина рКа, характеризующая вероятность отрыва комплексообразователя и присоединения протона основанием-лигандом при взаимодействии с протонодонорным растворителем. Для определения данной величины изучались растворы комплексов BODIPY в этаноле с различным содержанием соляной кислоты методом спектрофотометрического титрования. При этом происходили изменения электронных спектров поглощения и флуоресценции (рис. 2), по которым строились кривые титрования для определения значений рКа в  $S_0$ ,  $S_1^{fl}$ ,  $S_1^{\Phi-K}$  состояниях [7].

Аксенова Юлия Викторовна, младший научный сотрудник. E-mail: juliya1711@rambler.ru

Кузнецова Римма Тимофеевна, доктор физико-математических наук, профессор. E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Березин Михаил Борисович, доктор химических наук, главный научный сотрудник. E-mail: mbb@isc-ras.ru

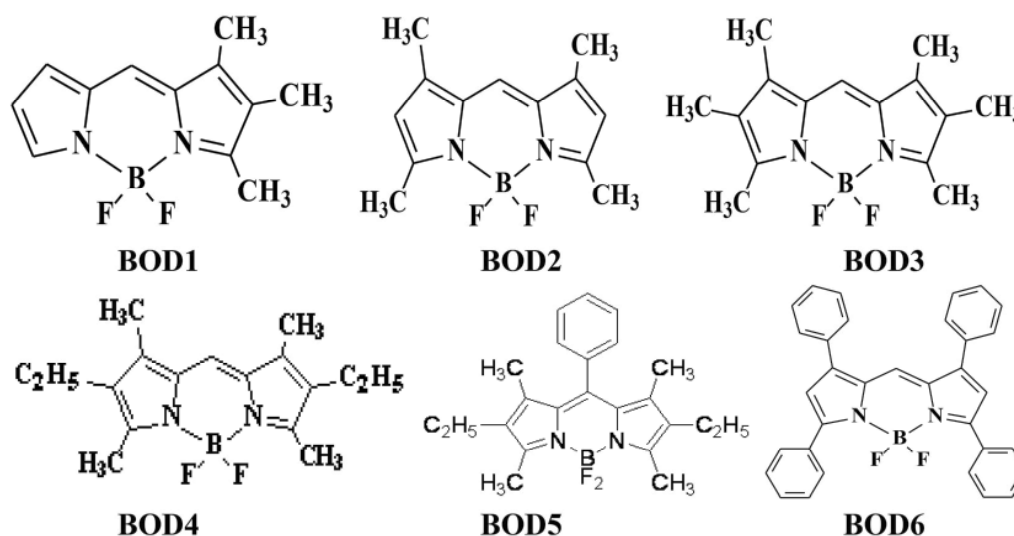


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения BODIPY

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ спектрально-люминесцентных свойств комплексов **BOD1–BOD6** показал, что введение различных заместителей в ядро BODIPY оказывает существенное влияние на проявляемые свойства комплекса. Согласно экспериментальным данным, алкилзамещенные борфторидные комплексы дипирролилметенов характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения в области 505–530 нм, отвечающими электронному переходу  $S_0-S_1$ , и излучения  $S_1-S_0$  в области 515–545 нм. Введение фенильных циклов в структуру комплекса приводит к общему батохромному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов и увеличению стоксова сдвига (**BOD6**:  $\lambda_{\text{полг}}=565$  нм,  $\lambda_{\text{фл}}=600$  нм). При возбуждении в область 440–520 нм изученные соединения демонстрируют хорошие излучательные способности ( $\gamma_{\text{фл}}=0,7-1$ ).

Следует отметить низкий порог генерации изученных BODIPY:  $W_{\text{пор}} < 1,5-2$  МВт/см<sup>2</sup>. Для всех соединений существует область оптимальных интенсивностей возбуждения, для которых приведены генерационные характеристики (табл. 1). Алкилзамещенные красители генерируют в области 550–560 нм и превосходят по эффективности коммерческие красители для этой области [4]. Так, **BOD4** достигает эффективности 74% при мощности накачки 25 МВт/см<sup>2</sup>. Тетрафенилпроизводный **BOD6** генерирует в наиболее длинноволновой области спектра практически в максимуме полосы флуоресценции, при этом благодаря большому стоксовому сдвигу реабсорбции практически не наблюдается, малый КПД связан с поглощением T-состояний на  $\lambda_{\text{ген}}$ .

Соединения **BOD1** и **BOD2** возбуждалось излучением 355 нм, поскольку не поглощают на 532 нм. Данные соединения генерируют в наиболее коротковолновой области спектра. Эф-

**Таблица 1.** Флуоресцентные, генерационные, кислотно-основные и фотохимические свойства комплексов BODIPY в этаноле

Комплекс	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$\lambda_{\text{ген}}$ , нм ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм)	КПД, % ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм)	$\Phi_{\text{фот}} \times 10^5$ ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм), [ $P_{90}$ , Дж/см <sup>2</sup> ]	pKa( $S_0$ )	pKa ( $S_1^{\text{Ф-К}}$ )
BOD1	518	547 (355)	26 (355)	6 (355) [112]	-0.1	-3.8
BOD2	514	537 (355)	20 (355)		0.3	-2.9
BOD3	538				0.6	-3.1
BOD4	545	560 (532)	74 (532)	7 (532) [500]	0.4	-3
BOD5	538	551 (355) 551 (532)	16 (355) 56 (532)	190 (355) [5] 4 (532) [1800]	-0.77	
BOD5+ DABCO	546	553(355)	20(355)	20 (355) [50]		
BOD6	599	601 (532)	8,5 (532)		-0.9	0.02

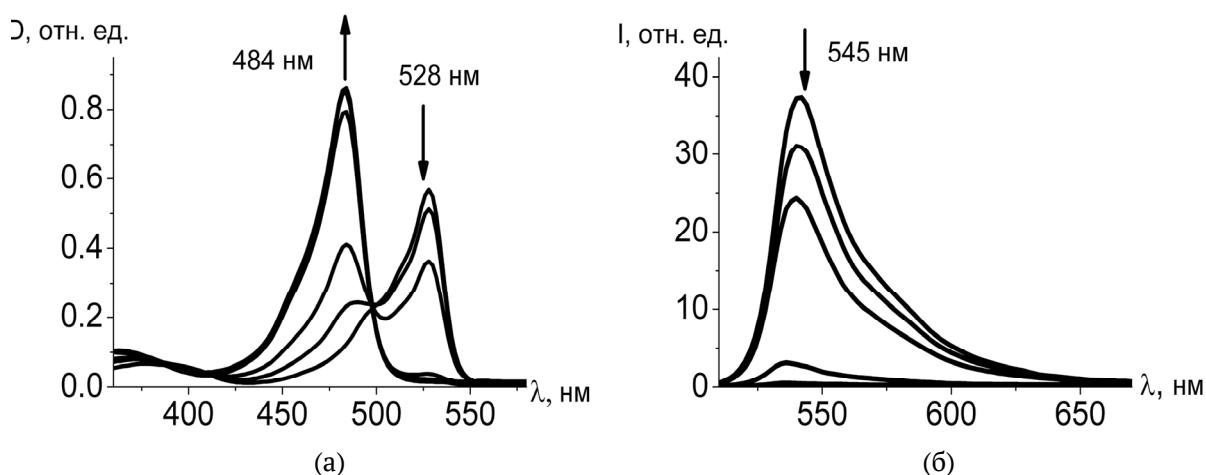


Рис. 2. Изменение спектров поглощения (а) и флуоресценции (б) **BOD4** в этаноле, 10<sup>-5</sup> М при добавлении HCl (до 15 %)

фективность генерации в оптимальных условиях достигает 20-26%. Наименьшим выходом фотопревращений при возбуждении в  $S_0-S_1$  полосу обладает **BOD5**, однако, при возбуждении в более высоколежащие состояния ( $\lambda_{\text{возб}}=355\text{nm}$ ) фотостабильность уменьшается на 2 порядка (табл. 1) за счет увеличения интерконверсии и образования  $^1O_2$ , с которым взаимодействует комплекс [3]. Добавление в растворы DABCO—известного тушителя триплетов и  $^1O_2$  улучшает фотохимические характеристики и эффективность генерации при возбуждении на 355 нм (табл. 1).

Вопрос о механизме фотопревращений BODIPY достаточно сложный. В работе [9] показано, что при облучении дифторбората дибензилметаната фотопревращения осуществляются через отрыв комплексообразователя BF<sub>2</sub> с последующим образованием  $^1O_2$  и взаимодействием с ним.

В связи с этим наряду с нейтральными были изучены спектрально-люминесцентные свойства подкисленных этанольных растворов BODIPY. Согласно [8], первой стадией протолитической диссоциации борфторидных комплексов дипирролилметенов является протонирование атомов F с последующим отщеплением BF<sub>2</sub> и образование протонированной по азоту формы лиганда. На рис. 2 видно, что при увеличении концентрации HCl уменьшается интенсивность полосы поглощения комплекса и увеличивается смещенное в коротковолновую сторону поглощение протонированного по азоту лиганда с одной изобестической точкой, что свидетельствует о переходе одной формы в другую. Интенсивность флуоресценции комплексов при подкислении падает до 0. На основе этих изменений определяется величина pKa, характеризующая стабильность комплекса в  $S_0$ , а по сдвигу полосы поглощения – в  $S_1^{\text{Ф-К}}$  состояниях [7], при этом стабильность в возбужденном состоянии характеризует фотостабильность в протонодонорном растворителе-этанол (табл. 1). Чем выше pKa, тем меньше стабильность комплекса в соответ-

ствующем состоянии. На скорость данных процессов существенно влияет природа введенного заместителя. Согласно нашим результатам, в ряду алкилзамещенных комплексов наиболее нестабильным в основном состоянии является гексаметилзамещенный **BOD3** (табл. 1). Далее в ряду уменьшения симметричности замещения происходит увеличение стабильности комплекса: **BOD3**<**BOD4**<**BOD2**<**BOD1**<**BOD5**<**BOD6**. Для **BOD5** и **BOD6** добавки HCl до 50-60 % не приводят к изменениям в спектрах, лишь добавка в раствор **BOD6** 70-90 % приводит к уменьшению поглощения и длинноволновому в отличие от других комплексов сдвигу полосы поглощения, что свидетельствует о смене центра протонирования в последнем случае. Эффективность протонирования при возбуждении увеличивается по сравнению с основным состоянием, т.е. фотостабильность уменьшается.

Приведенные данные свидетельствуют об уменьшении эффективности протонирования комплексов во Франк-Кондоновском возбужденном состоянии, т.е. о повышении фотостабильности комплексов по механизму декомплексации в протонодонорных растворителях. Такая фотостабильность должна коррелировать с величиной pKa, приведенной в последнем столбце таблицы 1. Если фотостабильность не коррелирует с этим рядом, это означает, что фотопревращения осуществляются по другому механизму: не через фотоотрыв комплексообразователя в протонодонорных средах, а, например, через отрыв протонированного электроноакцепторного фенольного заместителя, как предполагается в [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение различных заместителей существенно влияет на фотонику BODIPY, что позволяет получать генерацию в широком спектральном диапазоне и использовать данные комплексы в качестве активных сред для перестраиваемых

лазеров. Полученные данные позволяют рекомендовать соединение **BOD3** в качестве основы для создания лазерной активной среды в непронодонорном растворителе.

Выявлены особенности протонирования представленного ряда комплексов дифторборатов дипирролилметенов в зависимости от введенных заместителей. Полученные данные по генерационной и молекулярной фотостабильности в различных условиях возбуждения также указывают на перспективность использования **BOD5** и **BOD6** красителей в качестве твердотельных (ТЭОС золь-гель-матрица) активных лазерных сред.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-БРФФИ (грант № 14-03-90011-Бел\_а), РФФИ (грант № 14-03-31023) и НШ-1305.2014.2.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loudget A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties. // Chem. Rev., 2007, v. 107, p. 4891-4932.
2. Ulrich G., Zissel R., Harriman A. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed. // Angew. Chem. Int. Ed., 2008, v. 47, p. 1184-1201.
3. Mula S., Ray A.K., Banerjee M., Chaudhuri T., Dasgupta K., Chattopadhyay S. Design and development of a new pyrromethene dye with improved photostability and laser efficiency: theoretical rationalization of photophysical and photochemical properties. // J. Org. Chem., 2008, v. 73, p. 2146-2154.
4. Kuznetsova R.T., Aksenova Y.V., Telminov E.N., Samsonova L.G. Spectral, luminescent, photochemical and laser properties of a series of boron fluoride complexes of dipyrrolylmethenes in solutions. // Opt. and Spec., 2012, v. 112, p. 746-754.
5. Berezin M.B., Antina E.V., Guseva G.B., Vyugin A.I., Semeikin A.S., Yutanova S.L. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)-(1,2,3,7,8-pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl)methane and bis(1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides. // Rus. J. Gen. Chem., 2012, v. 82, p. 1287-1292.
6. Kuznetsova R.T., Maier G.V., Kopylova T.N., Svetlichnyi V.A., Telminov E.N., Filinov D.N. Phototransformations of organic compounds upon powerful laser excitation under nonlinear absorption conditions. // High Energ. Chem., 2002, v. 36, p. 338-343.
7. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, 120 с.
8. Banuelos J., Lopez Arbeloa F., Arbeloa T., Salleres S., Vilas J.L. Photophysical characterization of new 3-amino and 3-acetamido BODIPY dyes with solvent sensitive properties. // J. Fluoresc., 2008, v. 18, p. 899-907.
9. Zakharova G.V., Chibisov A.K., Sazhnikov V.A., Kononovich Yu.N., Muzafarov A.M., Alfimov M.V. Photodegradation of Boron Difluoride Dibenzoylmethanate in solutions. // High Energ. Chem., 2013, v. 47, p. 327-330.

#### PHOTONICS AND APPLICATIONS OF NEW LUMINOPHORES BASED ON DIPYRROLIIMETHENE COMPLEXES

© 2015 Iu.V. Aksenova<sup>1</sup>, R.T. Kuznetsova<sup>2</sup>, M.B. Berezin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tomsk State University

<sup>2</sup> Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo

The results of the study of spectral-luminescent properties of new effective fluorophores (dipyrrolylmethene boron fluorinated complex – BODIPY) with different structures were presented. Lasing and photochemical properties of the complexes were measured under laser radiation. Based on the analysis of the results discussed possibilities of practical application of these compounds to creating various optical devices.

*Key words:* dipyrromethene, BODIPY, photonics of laser dyes, photostability.

*Iuliia Aksenova, Junior Research Fellow.*

*E-mail: juliya1711@rambler.ru*

*Rimma Kuznetsova, Doctor of Physics and Mathematics,*

*Professor. E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru*

*Mikhail Berezin, Doctor of Chemistry, Chief Research Fellow.*

*E-mail: mbb@isc-ras.ru*