

Спектроскопическое исследование эффективности генерации синглетного кислорода галогенпроизводными металлокомплексами дипиррометенов*

В.С. Носанов¹, Ю.В. Аксенова¹

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

Представлены результаты экспериментального изучения спектров поглощения и люминесценции галогензамещенных металлокомплексов дипиррометенов в ряду полярных растворителей. Также исследованы их фотосенсибилизационные свойства косвенным методом с использованием молекулы ловушки. Определены основные спектроскопические параметры, такие как максимумы полос поглощения и флуоресценции, Стоксов сдвиг, квантовый выход флуоресценции, эффективность генерации синглетного кислорода. Рассмотрены перспективы практического использования данных соединений в области фотодинамической терапии и фотокатализа химических реакций.

Ключевые слова: дипиррометеновые комплексы, BODIPY, спектроскопия, флуоресценция, фотосенсибилизация, синглетный кислород.

Введение

На сегодняшний день активно развивается направление фотоники, связанное с поиском современных материалов, основанных на сложных органических молекулах. Особый интерес в этом плане представляют дипиррометеновые комплексы и их производные. Известно, что алкилзамещенные комплексы борфторидных дипиррометенов (BODIPY) имеют большие коэффициенты молярной экстинкции, эффективную люминесценцию, высокую фото- и химическую стабильность [1–3]. В свою очередь, введение тяжелых атомов в структуру дипиррометенов влияет на проявляемые оптические свойства и значительно снижает эффективность люминесценции [4, 5].

Известно, что дипиррометены могут также образовывать устойчивые комплексы с d-металлами, например, цинком и кадмием, данные соединения имеют повышенную оптическую активность ввиду фактического удвоения хромофорного остова [6, 7]. Подобные металлокомплексы обладают интенсивными хромофорными свойствами, устойчивы к действию различных реагентов, а также термостабильны, что обусловлено структурными особенностями их координационных узлов [8, 9]. Подобные системы синтезированы недавно и являются менее изученными по сравнению с комплексами BODIPY.

Дипиррометеновые комплексы, как борфторидные, так и образованные d-металлами (цинк и кадмий), находят широкое применение в качестве флуоресцентных зондов и маркеров [10, 11], оптических сенсоров [12–14] и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [15, 16]. На сегодняшний день идет поиск более эффективных соединений для использования в данных оптических устройствах, в том числе на основе галогензамещенных дипиррометеновых комплексов. В связи с этим возникает необходимость исследовать их спектроскопию, что позволит не только установить взаимосвязь структуры исследуемых соединений и их свойств, но и контролировать происходящие фотофизические процессы.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны производные борфторидных, цинковых и кадмиевых комплексов дипиррометенов, структурные формулы и обозначения которых приведены на рис. 1. Данные комплексы синтезированы в Институте химии растворов РАН (г. Иваново), состав и идентичность подтверждены методами масс-спектрометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии [17, 18]. Исследуемые соединения различаются как комплексообразователем (металлы: бор, цинк и кадмий), так и лигандами, в структуре которых можно выделить бромзамещенные (атомы брома располагаются в α - и β -положениях) и йодзамещенные (разное количество атомов йода в β -положениях) соединения.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) (НИР № НУ 2.0.7.22 МЛ).