

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ  
ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ ЦИНКА(II) РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ  
В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ В ОСНОВНОМ  
И ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ**

© 2019 г. А. А. Прокопенко<sup>a,\*</sup>, Р. Т. Кузнецова<sup>a</sup>, Ю. В. Аксенова<sup>a</sup>, Е. Н. Тельминов<sup>a</sup>,  
М. Б. Березин<sup>b</sup>, Е. В. Антипа<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>b</sup>Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

\*e-mail: alexpr898@gmail.com

Поступила в редакцию 16.04.2018 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства ряда дипиррометенатов цинка [Zn(dpm)<sub>2</sub>] с алкил-, фенил-, мезо-аза- и галоген-заместителями в лиганде в нейтральных и подкисленных соляной кислотой этанольных растворах. Исследована устойчивость комплексов в протонодонорных растворителях в основном и возбужденных состояниях, измерены квантовые выходы фотопревращений под действием лазерного излучения. В ряде случаев обнаружена и обсуждена связь фотохимической стабильности изученных дипиррометенатов с их свойствами в протонодонорных средах.

**Ключевые слова:** дипиррометены, дипиррометенаты цинка(II), протонодонорные среды, устойчивость комплексов, фотопревращения

**DOI:** 10.1134/S0044453719010229

В последние годы существенно возрос интерес к изучению фотофизических и фотохимических свойств комплексов *p*- и *d*-элементов с дипиррометенами [1, 2] для их последующего использования в качестве современных оптических устройств: люминесцентных зондов [3, 4], лазерно-активных сред [5–8], оптических сенсоров [9, 10], фотосенсибилизаторов синглетного кислорода (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) [11] и т.п. Для целенаправленного выбора и последующего синтеза таких соединений для конкретных оптических устройств необходимо изучение связи структуры лигандов, типа комплексообразователя и растворителя со спектрально-люминесцентными и фотохимическими свойствами этих соединений в разных средах. В настоящее время наиболее изученными в этом направлении являются дифторборатные комплексы дипиррометенов (BODIPY) [1, 2], в то время как для комплексов дипиррометенов с цинком ([Zn(dpm)<sub>2</sub>]) исследования только начинаются [12–14], поэтому изучение фотоники комплексов [Zn(dpm)<sub>2</sub>] весьма актуально. Кроме этого, для практического использования в качестве оптических устройств необходимо выбирать наиболее устойчивые в разных электронных состояниях и кислотно-основных средах соединения.

Цель данной работы – изучение спектрально-люминесцентных, фотофизических и фотохимических свойств, а также устойчивости дипиррометенатов цинка(II) в протонодонорных средах, как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объекты и методы.** На рис. 1 представлены структурные формулы и обозначения изученных соединений. Комплексы цинка с дипиррометенами были синтезированы в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново) по методикам, приведенным в [15–20], с соблюдением всех методов контроля структуры и чистоты соединений. Состав и структура соединений подтверждены данными ПМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа [17–20]. В качестве растворителя использовали циклогексан (“ч.д.а.”) и 95% этанол.

Изучение устойчивости комплексов в основном и возбужденном состоянии в протонодонорных растворителях проводили в растворах этанола с последовательно изменяющимся содержанием концентрированной соляной кислоты, согласно методике, подробно изложенной в [21]. Полученные результаты сравнивали с дан-

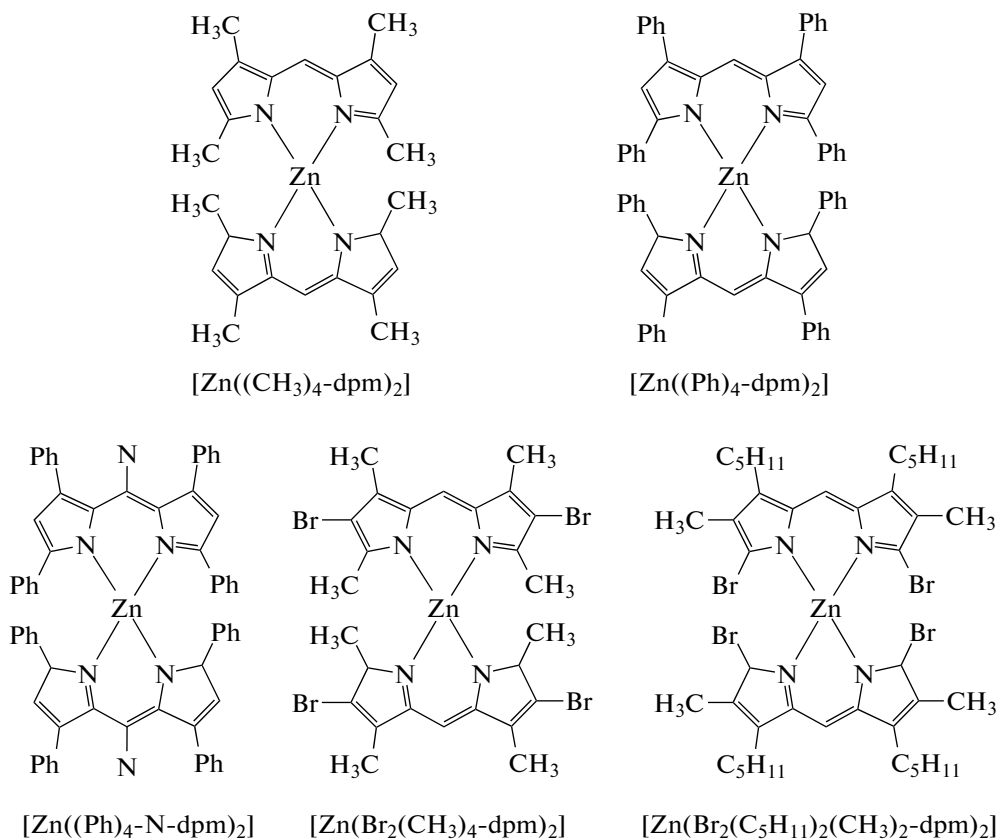


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений.

ными для бис-дипиррометенатов цинка других структур [22, 23].

Спектрально-люминесцентные характеристики растворов измеряли при комнатной температуре и в замороженных растворах с помощью спектрометров CM2203 (SOLAR, Беларусь) и Cary Eclipse (Varian). Квантовый выход флуоресценции определяли относительным методом по методикам, описанным в [7, 8, 14].

Характеристики фотостабильности изучали при возбуждении второй ( $\lambda_{ген} = 532$  нм) и третьей ( $\lambda_{ген} = 355$  нм) гармониками Nd:YAG-лазера. Квантовый выход фотопревращений определяли с погрешностью 5% по изменениям стационарных спектров поглощения, измеренных до и после облучения, согласно методике, подробно описанной в [7].

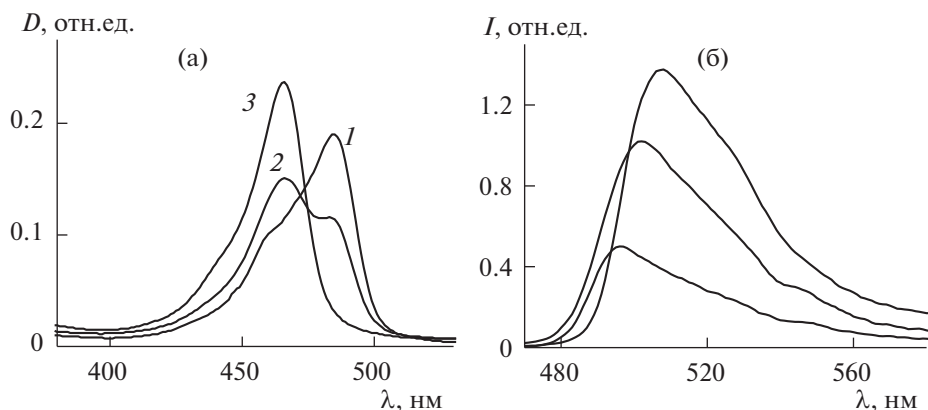
По точке перегиба кривых титрования определяли значения  $-\lg[HCl]_{50}$ , при которых концентрация комплексов  $[Zn(dpm)_2]$  уменьшается за счет их распада на 50% с образованием протонированного лиганда и выходом комплексообразователя из комплекса, как показано в [21] для BODIPY-производных и  $[Zn_2L_2]$ -бис-геликатов [22]. На рис. 2 приведены изменения спектральных характеристик для одного из цинковых ком-

плексов ( $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$ ) в подкисленных этанольных растворах, аналогичные изменения при других значениях  $-\lg[HCl]$  получены и для  $[Zn(\text{дибромированных алкил-}dpm)_2]$ . Специфика картин спектральных превращений тетрафенил- и тетрафенил-аза-дипиррометенатов цинка(II) отражена на рис. 3 и 4. На основании этих изменений были построены кривые титрования для  $S_0$  и  $S_1^{фл}$  состояний (рис. 3–5).

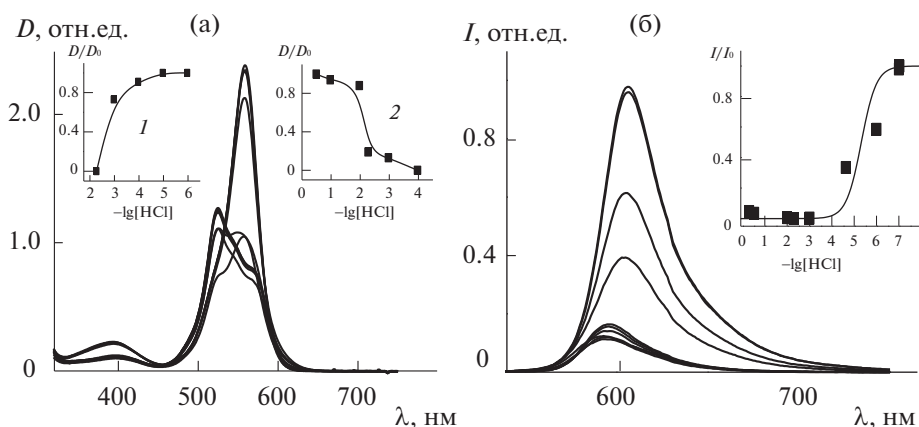
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Спектрально-люминесцентные свойства

Спектрально-люминесцентные свойства некоторых изученных соединений приведены в [8, 14, 24], на рис. 2–4 и в таблице 1, где показано, что спектры поглощения комплексов лежат в области 485–590–650 нм. Введение в дипиррометиновый алкилзамещенный лиганд атомов галогенов в качестве заместителей вызывает несущественный длинноволновый сдвиг, уменьшает эффективность флуоресценции и приводит к увеличению фосфоресценции в замороженном этаноле [8] из-за увеличения выхода интеркомбинационной конверсии по механизму “тяжелого атома” при сравнении с комплексами цинка без



**Рис. 2.** Изменение спектров поглощения (а) и флуоресценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 460$  нм, б)  $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$  в этаноле,  $10^{-5}$  М при добавлении раствора 33% (10.8 М)  $\text{HCl}$ : 1 – нейтральный этанольный раствор, 2 и 3 – 0.0001 и 10%-ный раствор 33%  $\text{HCl}$  в воде.



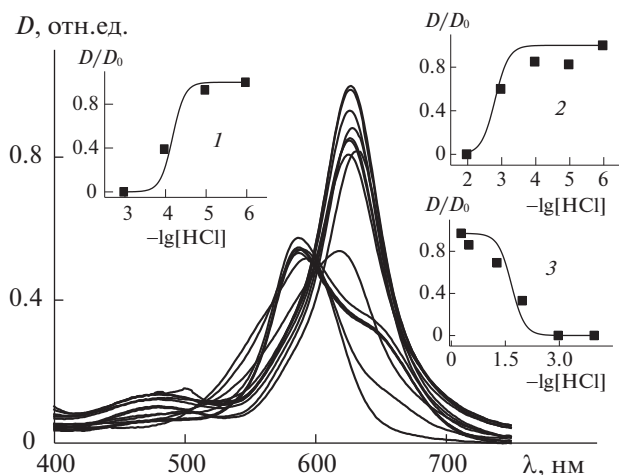
**Рис. 3.** Изменение спектров поглощения (а) и флуоресценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 510$  нм, б)  $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$  в этаноле,  $10^{-5}$  М при добавлении от 0.000001 до 5% раствора 33% (10.8 М)  $\text{HCl}$  в воде. На вставках: а – экспериментальные кривые титрования, построенные по падению интенсивности поглощения на 525 нм (1) и по росту интенсивности поглощения на 550 нм (2); б – кривая титрования, характеризующая исчезновение флуоресценции комплекса.

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  $\text{BF}_2$ -аналогами, как показано в [8, 24].

Замена в лиганде алкильных заместителей на фенильные существенно увеличивает длинноволновый сдвиг спектров (рис. 3, 4). Следует отметить, что для комплексов с фенильными циклами в лигандах  $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ , как с мезо-аза-замещением, так и с метиновой группой  $=\text{CH}-$  в мезо-положении в отличие от алкилпроизводных и галогенированных  $\text{dpm}$ -лигандов с цинком, а также  $\text{BF}_2$ -дипиррометенатов с подобными тетрафенилсодержащими лигандами, в нейтральном растворе в видимой области наблюдается широкая полоса поглощения с двумя максимумами:

более интенсивным коротковолновым (525 и 587 нм:  $S_0-S_2$ -переход) и менее интенсивным длинноволновым ( $S_0-S_1$ -переход: 570 и 650 нм), для  $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$  и  $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$  комплексов, соответственно (рис. 3, 4, таблица 1 и [14]). При этом максимумы  $S_0-S_1$ -переходов в дипиррометенатах бора и цинка с тетрафенильными заместителями практически совпадают: 568–570 нм для тетрафенил-BODIPY [14, 21] и  $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$  (рис. 3, таблица 1) и 648–650 нм для тетрафенил-аза-BODIPY [14, 21] и  $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$  (рис. 4, таблица 1).

Эта особенность может быть связана, с выходом из плоскости  $\text{dpm}$  “внешних” фенильных циклов (коротковолновый максимум) и взаимодействующих друг с другом по  $\pi$ -системам “внутренних” фенилов, расширяющих  $\pi$ -систему (длинноволновый максимум) (рис. 3, 4, таблица 1).



**Рис. 4.** 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)  $\text{HCl}$  в воде. На вставках: экспериментальные кривые титрования, построенные по падению интенсивности поглощения на 650 нм ( $S_0\text{-}S_1$ ) (1) и на 587 нм ( $S_0\text{-}S_2$ ) (2); по росту интенсивности поглощения на 630 нм (3).

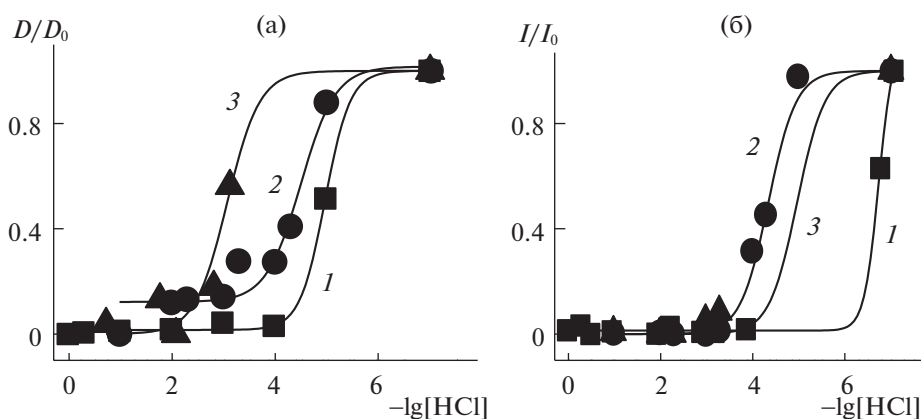
Следует обратить внимание на то, что в случае  $[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-N-dpm}]_2$  щель между  $S_1$ - и  $S_2$ -состоянием ( $\Delta\lambda = 65$  нм) увеличивается по сравнению с  $[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-dpm}]_2$  ( $\Delta\lambda = 43$  нм), что, как и предыдущее предположение, а также природа  $S_0\text{-}S_2$ -перехода, будут изучены дополнительно с участием квантово-химических расчетов.

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 ком-

плексов в этаноле, которые тормозятся при замораживании растворов, увеличивая интенсивность люминесценции [8, 14]. Все изученные комплексные соединения, кроме  $[\text{Zn}(\text{Ph})_4\text{-N-dpm}]_2$ , флуоресцируют, но имеют довольно низкие квантовые выходы флуоресценции: 0.4 в циклогексане и на 1–2 порядка меньше в этаноле (таблица 1). Для практического использования изучаемых комплексов необходимо изучение устойчивости в разных средах, как в основном состоянии, так и в электронно-возбужденных.

#### *Устойчивость комплексов в протонодонорных средах*

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 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 (рис. 2, таблица 1), что подтверждает существование в растворе только двух устойчивых форм хромофоров. Такая картина спектральных превращений характерна для процессов протолитической диссоциации алкилзамещенных бис(дипиррометенатов) цинка(II) [22] в протонодонорных средах. Образование протонированной формы лиганда в качестве



**Рис. 5.** 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 поглощения в максимуме нейтральных комплексов (а) и по падению интенсивности полосы флуоресценции комплексов (б).

**Таблица 1.** Спектрально-люминесцентные, фотофизические свойства и характеристики стабильности комплексов  $[Zn(dpm)_2]$  в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ , нм (нейтр. компл)	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ , нм (протонир по $N_{\text{пирр}}$ лиганда)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}} / \lambda_{\text{фосф}}^{\text{макс}}$ , нм (нейтр. компл)	$-\lg[HCl]_{50}$ ( $S_0$ ) (протон акц. центр)	$-\lg[HCl]_{50}$ ( $S_1$ ) $^{\Phi-K}$	$-\lg[HCl]_{50}$ ( $S_1^{\text{фл}}$ )	$\gamma_{\text{фл}}$ (нейтр. компл)	$\Phi \times 10^5$ ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм)
$[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$	485	465	495/740 + + 830	5.0 ( $N_{\text{пирр}}$ )	4.7	7	0.008	7.5 (355)
$[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$	504	489	526/744	4.4 ( $N_{\text{пирр}}$ )	3.1	4.4	0.004	640 (355)
$[Zn(Br_2(C_5H_{11})_2(CH_3)_2-dpm)_2]$	511	463	517/745	3.2 ( $N_{\text{пирр}}$ )	2.1	5.0	0.005	275 (355)
$[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$	525 + 570	555	602/830	2.8 2.25 ( $Hdp$ - $m \cdot HCl$ )	0.97	5	0.05	1.1 (532)
$[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$	587 + 650	630	Нет фл в растворе/810	4.2 3 1.5 ( $Hdp$ - $m \cdot HCl$ )	0.5	Нет фл	Нет фл	5 (532)

конечного продукта протолитического распада наблюдалось ранее и в реакциях алкил-BODIPY с кислотами [21].

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:  $\lambda_{\text{макс}} = 465-467$  нм для Zn-тетраметил- и тетраметил-BODIPY- лиганда и 485–489 нм для  $[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$ -лиганда без комплексообразователей ([21], таблица 1). В то же время спектры поглощения соответствующих нейтральных дипиррометенатов различаются существенно (на 20 нм) ([14, 21, 22], таблица 1). 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 (рис. 2). При этом введение атомов брома в  $\alpha$ -положения пиррольных ядер повышает стабильность комплекса сильнее, чем для замещенных по  $\beta$ -позициям аналогов (таблица 1, рис. 5). 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, 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 [23]:

$$-\lg[HCl]_{50}(S_1)^{\Phi-K} = -\lg[HCl]_{50}(S_0) + 0.002(v_A - v_{AH^+}),$$

где  $v_A$  и  $v_{AH^+}$  – волновые числа максимумов поглощения (в  $\text{см}^{-1}$ ) для нейтрального соединения и его протонированной формы соответственно, были определены значения  $-\lg[HCl]_{50}(S_1)^{\Phi-K}$  для ( $S_1$ ) $^{\Phi-K}$ -состояний (таблица 1). Из таблицы 1 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 [21]. Увеличение стабильности комплексов во франк-кондоновских состояниях, полученное в результате коротковолнового сдвига поглощения протонированного лиганда относительно поглощения нейтрального комплекса ([25], таблица 1), также связано с переносом электронной плотности от пиррольных азотов к электроотрицательным бромам при возбуждении. При переходе к флуоресцентному  $S_1$ -состоянию стабильность, как правило, уменьшается из-за влияния равновесной сольватной оболочки, стабилизирующей изменение электронной плотности на связи с

комплексобразователем и понижающей эффективность присоединение протона к пиррольному азоту (рис. 5).

Стабильность  $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$ -комплексов продолжает увеличиваться при замене тетраметильных заместителей на более электроотрицательные тетрафенильные, что предположительно должно понижать электронную населенность связи  $\text{Zn}-\text{N}_{\text{пирр}}$  по сравнению с алкилзамещенными лигандами и повышать стабильность комплексов (к отрыву комплексобразователя) в протонодонорных растворителях. Такое предположение требует подтверждения квантово-химическими расчетами.

В отличие от алкил- и галоген-замещенных  $\text{dpm}$ -лигандов, где при взаимодействии с протонодонорной сольватной оболочкой сразу наблюдается процесс протонирования пиррольного азота с последующим выходом  $\text{Zn}$  из комплекса, характеризующий одной изобестической точкой (рис. 2), 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  $\text{HCl}$  (рис. 3, 4). Можно предположить, что взаимодействия  $[\text{Zn}(\text{тетрафенил-dpm})_2]$ -комплексов с протонами сольватной оболочки при меньших концентрациях протонов осуществляются с конкурирующим протонакцепторным центром лиганда без выхода комплексобразователя из комплекса. Экспериментальные кривые титрования, построенные по падению поглощения комплекса на 525 и 570 нм (рис. 3) (при добавлении  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  М  $\text{HCl}$ ), 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 протонакцепторному центру, который в дальнейшем может быть установлен с помощью расчетов. Этот процесс характеризуется значением  $(-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_0) = 2.8)$ , рис. 3, сноска, кривая 1). При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{HCl}$  до  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  М происходит протонирование дипиррометенового лиганда еще и по другому протонакцепторному центру  $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$  (рост поглощения на 555–560 нм при  $-\lg[\text{HCl}]_{50} = 2.25$  (рис. 3, 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. Кривые титрования для этих процессов строятся: по уменьшению поглощения  $S_0-S_1$ -перехода на 650 нм (рис. 4, кривая 1);  $(-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_0) = 4.2)$  при небольшом расшире-

нии полосы в длинноволновую сторону (до 670 нм). Следующая кривая 2 строится по уменьшению  $S_0-S_2$ -поглощения на 587 нм (рис. 4, кривая 2 –  $-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_0) = 3$ ). Наконец, кривая 3 строится по росту поглощения на 630 нм  $(-\lg[\text{HCl}]_{50}(S_0) = 1.5)$ . Наличие на полученных спектральных картинах процессов протолитической диссоциации  $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$  трех семейств изобестических точек (рис. 4) свидетельствует о присутствии в растворах четырех форм дипиррометенового хромофора. Можно предположить, что по мере роста концентрации  $\text{HCl}$  в растворах реализуется система последовательных равновесий реакций протолитической диссоциации исходных гомолигандных хелатов до гетеролигандных  $[\text{Zn}(\text{dpm})\text{Cl}]$ , молекулярного лиганда  $\text{Hdpm}$  и, при значительном избытке кислоты, протонированной формы в виде соли  $\text{Hdpm} \cdot \text{HCl}$ , 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.

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  $S_0-S_1$ -поглощения комплексов (рис. 3, 4) указывают на завершение процесса выхода комплексобразователя из комплекса при высоких концентрациях  $\text{HCl}$  (от 1 до 30%). Что касается отнесения промежуточных процессов к образованию определенных структур, так же, как и определения природы спектральных переходов  $S_0-S_1$  и  $S_0-S_2$  в комплексах цинка с тетрафенил-лигандами, на данном этапе, как указано 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 статьи.

Приведенные результаты показывают, что в комплексах тетрафенилдипиррометена с  $\text{Zn}$  наблюдается коротковолновый сдвиг  $S_0-S_1$ -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 комплексобразователя. Такой сдвиг, согласно [23], является

причиной повышения стабильности дипиррометенатов в  $S_1^{\Phi-K}$ -состоянии по сравнению с  $S_0$  (таблица 1), что может проявиться при изучении их фотостабильности в этанольных растворах.

### Фотохимические свойства

Наряду со стабильностью в протонодонорных средах была изучена фотостабильность комплексов под действием лазерного облучения для успешного практического применения изученных комплексов в различных оптических устройствах. Фотостабильность очень важна, потому что именно фотопревращения ответственны за ресурсные характеристики этих соединений в оптических устройствах.

Как показали результаты, самым фотостабильным из цинковых комплексов при возбуждении в длинноволновой полосе (532 нм) является  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$  (таблица 1), что согласуется с наиболее высокой стабильностью аналогичных тетрафенилзамещенных BODIPY комплексов [21] 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  $^1O_2$  [8, 24], 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 (355 нм), поскольку линейное поглощение на 532 отсутствует (рис. 2, таблица 1), при этом может возрасти интеркомбинационная конверсия, как показано в [8, 14, 24]. Дибромзамещенные тетраметил- и диметил-дипентилцинковые комплексы при УФ-возбуждении (355 нм) демонстрируют еще более низкую фотостабильность (квантовый выход фотопревращений выше на два порядка, таблица 1). Это еще раз подтверждает, что механизм фотопревращений дипиррометенатов сложный, обусловленный как стабильностью в протонодонорных средах, так и более эффективным образованием  $^1O_2$  галогенированными комплексами за счет увеличения выхода  $T$ -состояний и последующего взаимодействия с ним исходных  $[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$  и  $[Zn(Br_2(C_5H_{11})_2(CH_3)_2-dpm)_2]$  комплексов. Самый фотостабильный из изученных здесь  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ -комплекс, а не наиболее устойчивый в  $(S_1)^{\Phi-K}$ -состоянии в протонодонорных средах  $[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$ -комплекс. Это означает, что фотопревращения комплексов  $[Zn(dpm)_2]$  осуществляются при суммарном участии специфической сольватной оболочки в возбужденном состоянии и эффективности образования

в таких комплексах  $T$ -состояний с последующей генерацией  $^1O_2$ , для которой  $[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$ -комплекс наиболее предпочтителен, как показано в [8, 24]. Для успешного практического использования  $[Zn(dpm)_2]$  необходимо найти способы повышения фотостабильности. Возможный путь – добавление в раствор дипиррометенатов диазабициклооктана (DABCO) [7, 21], известного тушителя триплетов и синглетного кислорода, кроме того, это соединение обладает щелочной реакцией, что предотвращает атаку протона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что устойчивость комплексов  $[Zn(dpm)_2]$  с разной структурой лиганда в протонодонорных растворителях, в целом, ниже, чем BODIPY-комплексов с аналогичными лигандами. Совпадение спектров поглощения протонированных лигандов алкил-дипиррометенатов бора(III) и цинка(II) с одинаковой структурой лигандов подтверждает предложенный механизм распада дипиррометенатов в протонодонорных средах, связанный с протонированием пиррольного азота с последующим выходом комплексообразователя из комплекса.

Комплексы цинка с алкилпроизводными лигандами имеют наименьшую устойчивость в протонодонорных средах по сравнению с другими замещенными: замена водорода в  $\beta$ -положении  $dpm$  и  $CH_3$ -групп на более электроотрицательные атомы галогенов увеличивает стабильность таких комплексов в протонодонорных растворителях:  $-\lg[HCl]_{50}(S_0) = 4.5$  вместо 5. Замена метильных заместителей фенильными в  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$  вызывает увеличение устойчивости:  $-\lg[HCl]_{50} = 2.25$  вместо 5 в  $S_0$ -состоянии.

Введение в мезо-положение лиганда атома азота в  $[Zn((Ph)_4-N-dpm)_2]$ -комплексе делает его самым устойчивым из комплексов цинка в протонодонорных средах при  $-\lg[HCl]_{50}(S_0) = 1.5$ . В возбужденном франк-кондоновском состоянии устойчивость всех комплексов в протонодонорных средах повышается.

Полученные результаты подтверждают суммарный эффект устойчивости комплексов в возбужденных состояниях и их взаимодействия с фотосенсибилизированным  $^1O_2$ . Для управления промежуточными процессами в тетрафенилзамещенных дипиррометенатах цинка в протонодонорных растворителях и целенаправленного выбора определенных структур для конкретных оптических устройств необходимо использовать комплексный подход, сочетающий совместное экспериментальное и квантово-химическое изу-

чение возбужденных состояний таких комплексов.

Результаты исследования были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (проект № 4.6027.2017/8.9), при поддержке РФФИ (код проекта № 18-33-00284), а также Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Loudet A., Burgess K.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4891.
2. *Ziessel R., Ulrich G., Harriman A.* // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 496.
3. *Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Орловская О.О. и др.* // ХВЭ. 2012. Т. 46. № 6. С. 464.
4. *Bumagina N.A., Antina E.V., Sozonov D.I.* // J. Luminesc. 2017. V. 183. P. 315.
5. *Costela A., Garcia-Moreno I., Pintado-Sierra M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 8118.
6. *Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Tel'minov E.N. et al.* // Opt. Spectr. 2012. V. 112. P. 746.
7. *Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Solodova T.A. et al.* // Quant. Electron. 2014. V. 44. P. 206.
8. *Kuznetsova R.T., Aksenova Iu.V., Bashkirtsev D.E. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2018. V. 354. P. 147.
9. *Papkovsky D.B., Dmitriev R.I.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 8700.
10. *Ermolina E.G., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V. et al.* // Sens. Actuators. B. 2014. V. 197. P. 206.
11. *Epelde-Elezcano N., Martinez-Martinez V., Pena-Cabrera E. et al.* // RCS. Adv. 2016. V. 6. P. 41991.
12. *Teets T.S., Partyka D.V., Updegraff J.B. III. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 2338.
13. *Baudron S.A.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 7498.
14. *Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Bashkirtsev D.E. et al.* // High Energy Chem. 2015. V. 49. P. 16.
15. *Дудина Н.А., Березин М.Б., Антина Е.В. и др.* // Химия гетероциклических соединений. 2013. № 12. С. 1878.
16. *Antina E.V., Berezin N.B., Dudina N.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. № 6. P. 1214.
17. *Berezin M.B., Semeikin A.S., Yutanova S.L. et al.* // Ibid. 2012. V. 82. P. 1287.
18. *Berezin M.B., Semeikin A.S., Antina E.V. et al.* // Ibid. 1999. V. 69. P. 1949.
19. *Antina E.V., Guseva G.B., Dudina N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 1172.
20. *Dudina N.A., Nikonova A.Yu., Antina E.V. et al.* // Chem. Heterocycl. Comp. 2014. V. 49. P. 1740.
21. *Aksenova Iu.V., Kuznetsova R.T., Tel'minov E.N. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 2. P. 349.
22. *Антина Л.А., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И., Антина Е.В.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1759.
23. *Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 10. С. 745.
24. *Aksenova Iu.V., Kuznetsova R.T., Pozdnyakov I.P. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017. V. 344. P. 206.
25. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.