

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ
В ПРОТОНДОНОРНЫХ СРЕДАХ**А.А. Прокопенко

Научный руководитель: профессор, д. физ.-мат. н. Р.Т. Кузнецова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: alexpr898@gmail.com

**RESEARCHING OF STABILITY OF ZINC DIPYRRROMETHENE COMPLEXES
IN PROTIC MEDIA**A.A. Prokopenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.T. Kuznetsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: alexpr898@gmail.com

Abstract. At present a study of complexes of dipyrromethene complexes with different structure is one of the most successfully developing areas of modern chemistry. The most perspective members of this family are boron fluorinated complexes of dipyrromethenes (BODIPY). Depending on the structure of the ligand and a solvent, they have optimal characteristics for the fluorophores: high fluorescence quantum yield, a good photostability. Also, dipyrromethene can form stable complexes with ions of d-elements, such as Zn(II). The main advantage complexes of Zn(II) with dipyrromethens is easy to "self-assembly" in the "soft" conditions on complexing ions in solutions and in biological systems, as well as high sensitivity spectral-luminescence characteristics to changes in the structure of the chromophore and the nature of the solvent. Systematic observation of photochemical and photophysical properties and establishment of their connection with structural features of the complexes are required for successful usage of dipyrromethene complexes and creation of various hi-tech optical devices which are based on them. Therefore, the purpose of the work is to study the spectral-luminescent properties and stability in protic media of different complexes of dipyrromethenes with zinc the optimal combination of which will indicate the direction of the most effective use of these dyes. For successful application of such complexes need to know something of their behaviors in different solvents, including when acids and alkalides are present, since the stabilities of fluorophores in acidic/alkaline media are closely related to their applicabilities. The complexes stabilities in the ground and excited states are estimated by spectrophotometric titration of ethanol solutions of compounds using water-ethanol solutions of hydrochloric acid.

Введение. В последние годы существенно возрос интерес к изучению фотофизических и фотохимических свойств комплексов p- и d-элементов с дипиррометенами для их последующего использования в качестве современных оптических устройств: люминесцентных зондов, лазерно-активных сред, оптических сенсоров, фотосенсибилизаторов синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) и т.п [1]. Для целенаправленного выбора и последующего синтеза таких соединений для конкретных оптических устройств необходимо изучение связи структуры лигандов, типа комплексообразователя и растворителя со спектрально-люминесцентными свойствами этих соединений в разных средах. В настоящее время

наиболее подходящими для данных целей являются комплексы дипиррометенов с цинком $[Zn(dpm)_2]$. Они обладают легкой «самосборкой» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей в растворах и в биосистемах, а также высокой чувствительностью спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры хромофора и свойств среды, что делает их весьма перспективными люминесцентными зондами [2]. Для практического использования в качестве оптических устройств необходимо выбирать наиболее устойчивые в разных электронных состояниях и кислотно-основных средах соединения. В связи с этим целью данной работы является изучение спектрально-люминесцентных свойств и стабильности дипиррометенатов цинка (II) в протонодонорных средах, как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях.

Объекты и методы исследования. Объектами данного исследования являлись координационные соединения цинка (II) с дипиррометеновыми лигандами различного строения (рис. 1). Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии [3].

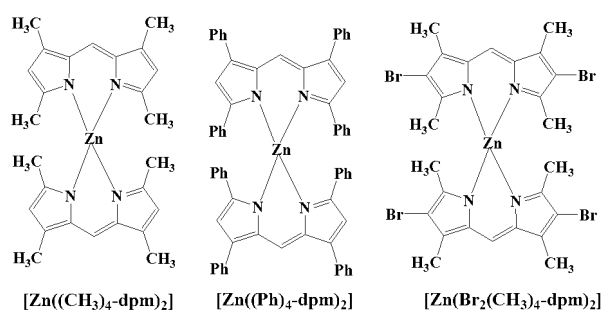


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Для оценки стабильности цинковых комплексов в протонодонорных растворителях изучались водно-этанольные растворы комплексов с различным содержанием соляной кислоты методом спектрофотометрического титрования. По точке перегиба кривых титрования были определены 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.

Результаты. Изучение спектрально-люминесцентных свойств соединений показывает, что спектры поглощения комплексов лежат в области 485-570 нм. Введение тяжелых атомов брома в алкил-структуру комплекса приводит к незначительному сдвигу максимумов поглощения комплекса относительно небромированного аналога (таблица 1). Замена в лиганде алкильных заместителей на фенильные существенно увеличивает длинноволновый сдвиг спектров. Следует отметить, что для комплексов с фенильными циклами в лигандах $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ в отличие от алкил-производных и галогенированных dpm -лигандов в видимой области наблюдается широкая полоса поглощения с двумя максимумами: более интенсивным коротковолновым и менее интенсивным длинноволновым. Эта особенность связана, по-видимому, с выходом из плоскости dpm дальних друг от друга («внешних») фенильных циклов (коротковолновой максимум) и взаимодействующих друг с другом по π -системам (« π -стэкинг») ближних друг к другу («внутренних») фенилов, расширяющих π -систему (длинноволновый максимум).

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные свойства и характеристики стабильности комплексов $[Zn(dpm)_2]$ в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях

| Соединение | λ_{\max} (нейтр.), НМ | λ_{\max} (прот.), НМ | $-\lg[HCl](S_0)$ | $-\lg[HCl](S_1)^{\Phi-K}$ | $-\lg[HCl](S_1)^{\Phi L}$ |
|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|---------------------------|---------------------------|
| $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$ | 485 | 465 | 5.0 | 4.7 | 7.0 |
| $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ | 525 570 | 558 | 2.8 ((Ph) ₄) 2.25 (N _{пирр}) | 0.97 | 5 |
| $[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$ | 504 | 489 | 4.4 | 3.1 | 4.4 |

Для оценки стабильности комплексов в протонодонорных растворителях были определены значения $-\lg[HCl]$, при котором комплексы распадаются на 50% с выходом комплексообразователя и образованием протонированного лиганда, как показано в [4] для BODIPY-производных. Исследования показали, что устойчивость комплексов $[Zn(dpm)_2]$ с разной структурой лиганда в протонодонорных растворителях в целом, ниже, чем устойчивость BODIPY-комплексов с аналогичными лигандами. Комплексы цинка с алкил-производными лигандами имеют наименьшую устойчивость в протонодонорных средах по сравнению с другими замещенными: замена водорода в β -положении dpm и CH_3 -групп на более электроотрицательные атомы галогенов увеличивает стабильность таких комплексов в протонодонорных растворителях.

Замена метильных заместителей фенильными в $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ вызывает предварительное протонирование такого лиганда по π -системе взаимодействующих друг с другом фенильных циклов, и только при увеличении концентрации протонов в сольватной оболочке образуется протонированный по пиррольному азоту лиганд с выходом из комплекса цинка (таблица 1).

Закключение. Таким образом, на основе полученных результатов установлены особенности протонирования представленных комплексов. Наиболее устойчивым из изученных дипиррометенатов цинка в протонодонорной среде в S_0 и $S_1^{\Phi-K}$ состояниях является $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ -комплекс. Полученные данные позволяют выбрать наиболее устойчивые структуры и прогнозировать создание оптических устройств на их основе в средах с повышенной кислотностью.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00284-мол_а), а также в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 4.6027.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Loudet A. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chem. Rev. – 2007. – V.107. – P. 4891–4932.
- Дудина Н.А. Синтез, спектрально-люминесцентные свойства и фотостойкость комплексов Zn с дипирринами, модифицированными по периферии и мезо-спейсеру // Химия гетероциклических соединений. – 2013. – № 12. – С. 1878–1886.
- Antina E. V. Synthesis, stability in solutions, and spectral and thermal properties of alkyl-substituted 3,3'-bis(dipyromethene) hydrobromides // Russ. J. Inorg. Chem. – 2010. – V. 55. – P. 1172–1178.
- Aksenova Iu.V. Stabilities of a series of dipyrin difluoroborates in protic solvents in the ground and electron-excited states // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 90. – № 2. – P. 349–355.