

Сведения о выполненных работах  
в период с 22.07.2021 г. по 30.06.2022 г.

по проекту **«Исследование фотоники дипиррометеновых комплексов с р- и d-элементами с целью создания новых материалов для сенсорики и фотодинамической терапии»**,  
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 21-73-00073

Руководитель: Аксенова Юлия Викторовна, канд. хим. наук

Для современного этапа развития мировой науки и промышленности характерен возросший интерес к созданию различных материалов на основе гибридных органических соединений и их комплексов, обладающих оптической активностью и способных преобразовывать поглощаемую энергию в световое излучение. Среди многообразия подобных люминофоров особый интерес вызывают дипиррометеновые комплексы бора и ряда переходных металлов. Повышенный интерес к изучению данных соединений связан с особенностями строения и сравнительной простотой синтеза. Известно, что дипиррометеновые комплексы являются простейшими представителями хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой и имеют в своей основе полупорфириновый фрагмент, связанный центральным атомом р- или d-элемента для увеличения структурной жесткости всей системы. Они обладают более эффективным по сравнению с известными порфиринами поглощением и излучением в видимой области спектра, а также характеризуются высокой фотостабильностью, что важно при создании активных сред в оптических устройствах. Эти уникальные свойства позволяют использовать дипиррометеновые комплексы в различных областях химии, физики и медицины.

Первоначально координационные алкилзамещенные комплексы на основе BF<sub>2</sub>-дипиррометенов, обладающие эффективной флуоресценцией и генерацией вынужденного излучения в широком диапазоне спектра, были синтезированы для использования в качестве активных лазерных сред. Также известно, что дипиррометеновые комплексы используются в качестве активных сред для флуоресцентных маркеров и зондов. Кроме того, производные дипиррометеновых комплексов могут быть сенсорами для определения наличие ионов металлов Hg(II), Al(III), Cr(III), Fe(III) и газов в воздушной смеси (фосгена, аммиака, кислорода). Подобного рода сенсоры используются в биологических и медицинских исследованиях.

Несмотря на значительный успех в вопросе практического использования производных дипиррометенов, на сегодняшний день продолжается поиск новых соединений с улучшенными спектроскопическими характеристиками, в том числе среди дипиррометенатов ряда d-металлов. На данный момент в литературе мало результатов по фотонике комплексов дипиррометенов с цинком и кадмием, особенно свойств их долгоживущего излучения. В связи с этим актуальным является исследование галогензамещенных дипиррометенатов, что позволит подробно изучить

влияние эффекта тяжелого атома на протекающие фотохимические и фотофизические свойства в данных соединениях.

В качестве объектов исследования был выбран ряд галогенпроизводных дипиррометеновых комплексов с заместителями различного строения. Данные соединения можно разделить на три группы на основе различных комплексообразующих ионов BF<sub>2</sub>, Zn и Cd. Галогеновые заместители также образуют три группы: два комплекса с дибромзамещением в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях относительно центрального металла-комплексообразователя и  $\beta$ -монойодзамещенный комплекс.

Для исследования спектрально-люминесцентных свойств данные соединения растворяли в наборе органических растворителей (этанол, пропанол-2, хлороформ, циклогексан). Затем были проведены экспериментальные исследования методами электронной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Были зарегистрированы стационарные спектры поглощения и люминесценции (флуоресценции, фосфоресценции), спектры возбуждения люминесценции при температурах 298К и 77К. Также были измерены и рассчитаны квантовые выходы люминесценции и времена жизни долгоживущего излучения.

Таким образом, за первый год выполнения проекта был проведен сравнительный анализ фотоники дипиррометеновых комплексов бора, цинка и кадмия с галогенированными лигандами одинакового строения. На основе полученных результатов была проанализирована связь структуры изученных соединений со спектральными характеристиками поглощения и излучения, временами жизни долгоживущего излучения и квантовыми выходами люминесценции. Экспериментально показано, что замена центрального атома бора(III) на цинк(II) или кадмий(II) приводит к увеличению вклада безызлучательных процессов в дезактивацию энергии возбуждения и, следовательно, к снижению выхода флуоресценции. Кроме того, согласно эффекту тяжелого атома эффективность интеркомбинационной конверсии в галогензамещенных дипиррометеновых комплексах цинка(II) и кадмия (II) выше, чем в соответствующие борфторидных дипиррометенатах (BODIPY), что приводит к появлению фосфоресценции в замороженных растворах. Полученные результаты позволят провести дальнейшие исследования сенсорных и фотосенсибилизационных свойств, которые необходимы для целенаправленного использования галогенированных дипиррометенатов для создания современных оптических кислородных сенсоров и фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для фотодинамической терапии или фотокатализа окислительных реакций.