# T 59 (6)

T 59 (6)

# KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA

2016

### Для цитирования:

Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Бумагина Н.А., Антина Л.А., Вьюгин А.И. Новые колориметрические и флуоресцентные хемосенсоры на основе дипиррометеновых красителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 16-21.

### For citation:

Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Bumagina N.A., Antina L.A., V'yugin A.I. New colorimetric and fluorescent chemosensors based on dipyrromethene dyes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 16-21.

УДК 547.74: 543.421/.424 + 543.482.6

## Е.В. Антина, М.Б. Березин, Г.Б. Гусева, Н.А. Бумагина, Л.А. Антина, А.И. Вьюгин

Елена Владимировна Антина, Михаил Борисович Березин, Галина Борисовна Гусева, Наталья Анатольевна Бумагина (⊠), Любовь Анатольевна Антина, Анатолий Иванович Вьюгин Лаборатория «Физическая химия растворов макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук. ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: eva@isc-ras.ru, mbb@isc-ras.ru, gbg@isc-ras.ru, nad@isc-ras.ru (☒), ala@isc-ras.ru, aiv@isc-ras.ru

# НОВЫЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Приводится краткий обзор результатов исследований спектрально-флуоресцентных свойств ряда структурно-родственных синтетических бис(дипиррометенов) и их координационных соединений. Основное внимание уделено сенсорным характеристикам, определяющим перспективы практического применения дипиррометеновых красителей и люминофоров в качестве колориметрических и флуоресцентных хемосенсоров аминов и катионов цинка(II), кадмия(II), ртути(II).

**Ключевые слова:**  $\mathit{бuc}(\mathsf{дипиррометен})$ , амин, цинк, кадмий, ртуть, колориметрический сенсор, флуоресцентный сенсор, сенсор температуры

### E.V. Antina, M.B. Berezin, G.B. Guseva, N.A. Bumagina, L.A. Antina, A.I. V'yugin

Elena V. Antina, Mikhail B. Berezin, Galina B. Guseva, Natalia A. Bumagina (☒), Lubov A. Antina, Anatoliy I. V'yugin

Laboratory of Physical Chemistry of Solutions of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: eva@isc-ras.ru, mbb@isc-ras.ru, gbg@isc-ras.ru, nad@isc-ras.ru (☒), ala@isc-ras.ru, aiv@isc-ras.ru

# NEW COLORIMETRIC AND FLUORESCENT CHEMOSENSORS BASED ON DIPYRROMETHENE DYES

Synthetic bis(dipyrromethene)s ( $H_2L$ ) is very promising compounds to create sensory systems due to a combination of spectral-luminescent and chelating properties which sensitive to structural and solvation effects. Reactions of  $H_2L\cdot 2HBr$  salts with amines are accompanied by changes in the color of the solution and a clear show a transformations of  $H_4L^{2+}$  salt spectrum in the  $H_2L$  spectrum with a large (about 40 nm) difference between maxima of their intense bands which allows the use of 3,3'-bis(dipyrromethene) salts as colorimetric chemosensors of amines with sensitivity of detection upto  $1\cdot 10^{-8}$  mol/l. The basis for the development of applied directions of using 3,3-bis(dipyrromethene)s as a fluorescent chemosensors of  $\mathbb{Z}n^{2+}$ ,  $\mathbb{C}d^{2+}$  and  $\mathbb{H}g^{2+}$  ions is the bright coloristic effects, accompanying reactions of H<sub>2</sub>L with Zn(II), Cd(II) and Hg(II) salts, and significant differences in quantitative characteristics of the spectra of the complexes [M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] and ligands. Reactions of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) salts with a weakly fluorescent bis(dipyrromethene) sensors are accompanied by the buildup (in 25-550 times) of fluorescence. The high sensitivity of fluorescence of d10-metal  $[M_2L_2]$  helikates to the properties of the environment became the basis for the development of the direction of creating fluorescent temperature sensors. The observed effect of the temperature dependence of fluorescence quantum yield of ethanol solutions of [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] complexes is interest for the control of temperature (300-80 K). This is important in the development of cryostats or determining temperature of biomaterials cooled in them.

**Key words:** *bis*(dipyrromethene), amine, zinc, cadmium, mercury, colorimetric sensor, fluorescent sensor, temperature sensor

### ВВЕДЕНИЕ

Синтетические *бис*(дипиррометены) H<sub>2</sub>L – аналоги природного соединения билирубина благодаря удачному сочетанию чувствительных к структурно-сольватационным эффектам трально-люминесцентных и хелатных свойств оказались весьма перспективными соединениями для создания новых сенсорных систем. Реакции H<sub>2</sub>L с солями ряда переходных металлов с образованием устойчивых внутримолекулярных комплексов [М<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] сопровождаются большими гипери ауксохромными эффектами в электронных спектрах поглощения и флуоресценции [1, 2]. Глобальные различия в ЭСП молекулярной формы лигандов и их солей с минеральными кислотами и металлокомплексов бис(дипиррометенов) позволяют проводить эффективный спектрофотометрический контроль как за реакциями солей  $H_2L\cdot 2HBr$  с аминами, так и лигандов  $H_2L$  с ионами металлов. Эти свойства положены в основу разработки новых направлений сенсорики аминов и ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  в растворах с использованием хромофорных и флуоресцентных сенсоров на основе  $H_2L\cdot 2HBr$  и  $H_2L$ , соответственно [2-5].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электронные спектры поглощения и флуоресценции соединений и реакционных смесей в органических растворителях регистрировали в диапазоне 300-750 нм на спектрофлуориметре СМ 2203 (SOLAR). Исследования проводили в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, концентрации хромофоров в исследуемых растворах составляли  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  моль/л. Синтез соединений **1-4** подробно описан в [6, 7]. Методики определения триэтиламина и катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  представлены в [2-5]. Пропанол-1 (UV-IR-

HPLC-HPLC preparative) PAI и циклогексан (Panreac, Barcelona) использовали без дополнительной очистки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бромистоводородные соли 3,3'-бис(дипиррометенов) как колориметрические сенсоры на амины. Реакции солей H<sub>2</sub>L·2HBr (1·2HBr-3·2HBr) с аминами (пиридин, ДМФА, ДМСО, диэтиламин, триэтиламин и др.) сопровождаются визуально регистрируемыми изменениями окраски раствора с оранжевой на лимонно-желтую. Яркие изменения в окраске сопровождаются наглядными картинами превращений спектра соли H<sub>4</sub>L<sup>2+</sup> в спектр H<sub>2</sub>L с семейством изобестических точек и большим (около 40 нм) различием положений максимумов их интенсивных полос [3], что позволяет использовать бромистоводородные соли 3,3'бис(дипиррометенов) в качестве колориметрических хемосенсоров аминов и других нуклеофильных реагентов.

1:  $R_1-R_6 = CH_3$ ; 2:  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_6 = CH_3$ ;  $R_2$ ,  $R_5 = H$ ; 3:  $R_1-R_6 = H$ 

На примере реакций 1·2HBr-3·2HBr с триэтиламином (ТЭА) [3] показано, что депротонирование лигандов протекает в две стадии, что подтверждается наличием точек перегиба на кривых молярных отношений и точек эквивалентности на кривых титрования при мольных соотношениях реагентов  $[(C_2H_5)_3N]/[H_2L\cdot 2HBr]$ , равных 1 и 2 [3]. Монопротонированная форма H<sub>2</sub>L·HBr весьма неустойчива и не выявляется спектрально. Термодинамические константы ( $\lg K_a^0$ , 298,15 K) суммарноравновесного процесса:  $H_2L \cdot 2HBr_{(Solv)}$  $2(C_2H_5)_3N_{(Solv)} \ \leftrightarrow \ H_2L_{(Solv)} \ + \ 2((C_2H_5)_3N \cdot HBr)_{(Solv)}$ чувствительны к структуре хромофора и увеличиваются в последовательности: 1·2HBr (0,68), 2·2HBr (0,85), 3·2HBr (1,14) вследствие понижения основности лигандов [3].

Условная чувствительность определения триэтиламина с использованием бромистоводородных солей 3,3'- $\delta uc$  (дипиррометенов) в качестве колориметрических хемосенсоров достигает  $1\cdot 10^{-8}$  моль/л [3].

Бис(дипиррометены) как колориметрические и флуоресцентные хемосенсоры ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$ . Основой для развития прикладных направлений использования 3,3'-бис(дипиррометенов) как хромофорных и флуоресцентных хемосенсоров для качественного и количественного анализа ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  в органических средах послужили яркие колористические эффекты, сопровождающие реакции  $H_2L$  с солями Zn(II), Cd(II) и Hg(II), высокая устойчивость образующихся продуктов  $[M_2L_2]$ , значительные различия в количественных характеристиках ЭСП и флуоресценции комплексов  $[M_2L_2]$  и исходных лигандов.

Сравнительный анализ хемосенсорных характеристик лигандов 3,3'-бис (дипиррометенов) **1-3** по отношению к ионам  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  проведен по результатам спектрофотометрического и флуоресцентного титрования растворов сенсоров растворами ацетата Zn(II), Cd(II) или Hg(II) в бинарной смеси пропанол-1/циклогексан (1:30), состав которой был подобран в результате отдельных исследований [4].

Лиганды  $H_2L$  и соли  $H_2L\cdot 2HBr$  — весьма слабые флуорофоры с квантовым выходом флуоресценции  $\varphi \sim 0.001$ . Реакции соли Zn(II) с сенсорами  $1\cdot 2HBr$ ,  $2\cdot 2HBr$  и  $3\cdot 2HBr$  сопровождаются разгоранием интенсивной флуоресценции, которую можно наблюдать невооруженным глазом (рис. 1). Разгорание флуоресценции при хелатировании (СНЕГ-эффект) [5] вызвано увеличением «жесткости» остова хромофорного лиганда в составе образующихся комплексов [ $Zn_2L_2$ ] в сравнении со свободной молекулой *бис*(дипиррометена), в составе которой дипиррометеновые домены могут вращаться относительно друг друга, что вызывает потери энергии на безызлучательные переходы в возбужденном состоянии.



Рис. 1. Колористический отклик реакции лигандов **1–3** с ионами цинка

Fig. 1. Coloristic response of reaction of ligands 1-3 with zinc ions

Максимальное разгорание флуоресценции наблюдается для реакции ацетата цинка с 3.2HBr ( $c_{\rm H_2L} = 7.10^{-7}$  моль/л) при  $c_{\rm Zn^2+}/c_{\rm H_2L} = 5$  (рис. 2). Значение флуоресцентного отклика составило  $I_{\rm 522}/I_{\rm 495} = 550$  (табл. 1) [5]. Для реакций соли цинка с декаметилзамещенным лигандом 1 и октаметил-

замещенным аналогом **2** флуоресцентный отклик значительно ниже:  $I/I^{\circ} = 260$  и 200 соответственно (таблица) [4, 5].

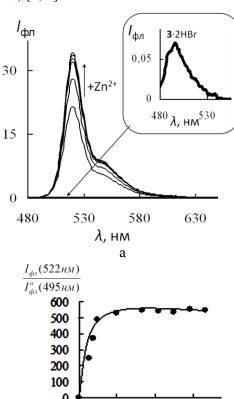


Рис. 2. Изменения спектров флуоресценции  $3\cdot 2$ HBr ( $C_{\rm H_2L}= -7\cdot 10^{-7}$  моль/л,  $\lambda_{\rm воз6}= 470$  нм) при титровании раствором Zn(AcO)<sub>2</sub> в диапазоне  $C_{\rm Zn^2+}/C_{\rm H_2L}$  от 2 до 35 в пропанол-1/циклогексан (1:30) (а); зависимость относительной интенсивности флуоресценции от  $C_{\rm Zn^2+}/C_{\rm H_2L}$ (б). На вставке спектр флуоресценции  $3\cdot 2$ HBr в увеличенном масштабе Fig. 2. Changes in the fluorescence spectra of  $3\cdot 2$ HBr ( $C_{\rm H_2L}= -7\cdot 10^{-7}$  mol/l,  $\lambda_{\rm ex}= 470$  nm) at the titration by solution Zn(AcO)<sub>2</sub> in  $C_{\rm Zn^2+}/C_{\rm H_2L}$  range of 2 to 35 in 1-propanol/cyclohexane (1:30) (a); dependence of the relative fluorescence intensity on  $C_{\rm Zn^2+}/C_{\rm H_2L}$  (б). Inset - fluorescence spectrum of  $3\cdot 2$ HBr scaled-up

10

б

20

 $\frac{30}{c_{Zn^{2+}}^2 / c_{H,L}^2}$ 

Аналогичная картина спектральных изменений наблюдается для реакций  $\mathit{бuc}($ дипиррометеновых) сенсоров 1-3 с солями Cd(II) и Hg(II) с образованием флуоресцирующих комплексов  $[Cd_2L_2]$  и  $[Hg_2L_2]$ . При этом закономерность влияния структурных особенностей лиганда сохраняется, и наибольший флуоресцентный отклик дает реакция солей с тетраметилзамещенным лигандом 3.

В большинстве случаев максимальный флуоресцентный отклик достигается в диапазоне соотношений  $c_{\text{M(AcO)}_2}/c_{\text{H}_2\text{L}}$  от 3 до 5, большие избытки соли не влияют на флуоресценцию растворов.

Как следует из данных таблицы, значения  $I/I_0$  для реакций 3,3'- $\delta uc$ (дипиррометенов) **2**, **1** и **3** с катионами  $Cd^{2+}$  и ионами  $Hg^{2+}$  заметно (в 2 и более раз) ниже, чем в реакциях с солью цинка(II).

Таблица

Спектрально-люминесцентные характеристики, необходимые для аналитического определения ионов Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Hg<sup>2+</sup> во флуоресцентных реакциях с бис(дипиррометеновыми) сенсорами 1–3 в бинарной смеси пропанол-1/циклогексан (1:30) Table. Spectral-luminescent characteristics required for the analytical detection of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions in fluorescent reactions with bis(dipyrrometene) sensors 1–3 in 1-propanol/cyclohexane (1:30) binary mixture

1-3 m 1-propanol/cyclonexane (1:30) binary mixture			
Характеристики	3	1	2
$H_2L$			
$\lambda_{\max}^{\text{погл}}$ , нм	481	505	496
$\lambda_{\max}^{\Phi_n}$ , HM	495	518	508
$H_2L_1 + Zn^{2+}$			
$\lambda^{\text{погл}}_{\text{max}}$ , HM	505	525	516
$\lambda_{\mathrm{max}}^{\Phi_{\mathrm{J}}}$ , нм	522	544	530
$I/I_{o}$	550	260	200
$H_2L + Cd^{2+}$			
$\lambda_{\max}^{\text{погл}}$ , нм	503	526	518
$\lambda_{\max}^{\Phi_{n}}$ , нм	516	538	531
$I/I_{o}$	270	150	100
$H_2L + Hg^{2+}$			
$\lambda_{\max}^{\text{погл}}$ , HM	496	525	517
$\lambda_{\max}^{\Phi_{n}}$ , нм	515	538	530
$I/I_{o}$	90	40	25

Примечания:  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$ ,  $\lambda_{\text{макс}}^{\phi \pi}(\text{нм})$  — максимумы интенсивных полос в спектрах поглощения и флуоресценции бис(дипиррометенов) 1, 2, 3 и соответствующих комплексов [ $M_2L_2$ ];  $I/I_0$  — флуоресцентный отклик реакций бис(дипиррометеновых) сенсоров 1, 2, 3 с катионами  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$ 

Notes:  $\lambda_{max}^{abs}$ ,  $\lambda_{max}^{fl}$  (nm) are maxima of intensive bands in the absorption and fluorescence spectra of bis(dipyrromethene)s 1, 2, 3, and corresponding complexes  $[M_2L_2]$ ;  $II_0$  is fluorescent response of reactions of bis(dipyrromethene) sensors 1, 2, 3 with  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Hg^{2+}$  cations

Селективность обнаружения  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$ . Влияние присутствия ионов других металлов на селективность определения ионов цинка с использованием  $\delta uc$  (дипиррометеновых) сенсоров наглядно демонстрирует диаграмма на рис. 3. Максимальный флуоресцентный отклик 3, 1 и 2 (в 550, 260 и 200 соответственно) наблюдается в присутствии ионов  $Zn^{2+}$  (таблица). Взаимодействие 1-3 с катионами  $Cd^{2+}$  или  $Hg^{2+}$  дает меньшее увеличение интенсивности флуоресценции (таблица) по сравнению с ионами  $Zn^{2+}$  [4, 5]. Ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  практически не изменяют или тушат (в случае меди) крайне слабую флуоресценцию сенсоров (рис. 3). Присутствие в растворе

ионов  $Na^+$  или  $Mg^{2+}$  практически не влияет на слабую флуоресценцию не координирующихся ими лигандов  $H_2L$ .

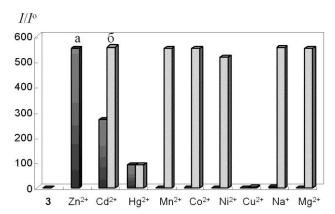


Рис. 3. Диаграмма селективности обнаружения индивидуальных ионов Zn²+, в том числе, в присутствии ионов других металлов с использованием сенсора **3**: а – (**3** +  $M^{2+}$ );  $\delta$  – (**3** +  $Zn^{2+}$  +  $M^{+/2+}$ );  $\lambda_{\text{Bo36}}$  = 470 нм,  $\lambda^{\phi n}_{\text{max}}$  = 522 нм, 25 °C Fig. 3. The selectivity diagram of detection of individual Zn²+ ions including the presence of other metal ions using the sensor **3** in the 1-propa-nol/cyclohexane (1:30) mixture: a – (**3** +  $M^{2+}$ );  $\delta$  – (**3** +  $Zn^{2+}$  +  $M^{+/2+}$ );  $\lambda_{\text{ex}}$  = 470 nm,  $\lambda^{\Pi}_{\text{max}}$  = 522 nm, 25 °C

Совместное присутствие в растворе ионов  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  или  $Cd^{2+}$  с ионами  $Zn^{2+}$  не влияет на обнаружение последних. Определению катионов  $Zn^{2+}$  мешают ионы меди и ртути, что вызвано переметаллированием с разрушением геликатов цинка и образованием нефлуоресцирующих геликатов меди или геликатов ртути, квантовый выход флуоресценции которых в несколько раз ниже, чем геликатов цинка.

Обнаружению ионов  $Cd^{2+}$  так же мешает присутствие ионов меди, ртути и, кроме того, цинка, вследствие образования более устойчивых комплексов  $[Cu_2L_2]$ ,  $[Hg_2L_2]$  и  $[Zn_2L_2]$ . Кроме того, флуоресцентный отклик реакций *бис*(дипиррометеновых) сенсоров как с кадмием, так и с ртутью существенно уменьшается в присутствии ионов  $Co^{2+}$ .

Тем не менее, эффективность флуоресцентного отклика реакций катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  с  $\mathit{биc}$ (дипиррометеновыми) сенсорами **1-3** значительно выше, чем предложенных ранее дипиррометеновых аналогов, а также многих других известных хемосенсоров этих катионов [8]. Высокие показатели хемосенсорной активности, чувствительности и селективности позволяют рекомендовать к использованию в качестве новых эффективных «Off-On» флуоресцентных хемосенсоров ультрамикроколичеств катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  все исследованные 3,3'- $\mathit{бuc}$ (дипиррометены),

наиболее эффективным среди которых является тетраметилзамещенный лиганд 3.

Бис(дипиррометенаты) цинка(II) как флуоресцентные сенсоры температуры. Основой для развития перспективного направления создания новых флуоресцентных датчиков температуры стала высокая чувствительность флуоресценции геликатов  $d^{10}$ -металлов  $[M_2L_2]$  к свойствам среды.

$$R_{2}$$
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{6}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{6}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{6}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{6}$ 

**4**:  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6 = CH_3$ ;  $R_2$ ,  $R_7 = C_2H_5$ 

Дополнительная координация электронодонорных молекул тушит флуоресценцию [М2L2] в составе сольватокомплексов  $[Zn_2L_2(X)_n]$ . При замораживании растворов [М2L2] в спирте или другом электронодонорном координирующемся растворителе подвижность компонентов сольвата в возбужденном состоянии может изменяться, что неизбежно повлияет на флуоресценцию красителя. Анализ влияния температуры на флуоресценцию растворов комплекса 4 в этаноле и циклогексане [9] показал, что в замороженном (77 К) циклогексане флуоресценция комплексов [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] имеет примерно такую же интенсивность, что и при комнатной температуре, подвергаясь незначительному на 5-8 нм коротковолновому сдвигу. По мере охлаждения этанольных растворов от 200 до 77 К, наряду с аналогичным сдвигом максимума излучения, выход флуоресценции 4 увеличивается в 100 раз (рис. 4) по сравнению с жидкими (298 К) спиртовыми растворами и, в конечном итоге, сравнивается с величиной квантового выхода растворов в циклогексане. Спектры долгоживущего излучения замороженных растворов 4 в этаноле и циклогексане содержат одни и те же полосы с небольшим смещением и перераспределением интенсивности в них [9]. Полоса с максимумом на 750 нм и временем жизни 26 мс отнесена к фосфоресценции, что подтверждается совпадением спектров возбуждения фосфоресценции при регистрации в этой полосе и спектров поглощения комплекса [9].

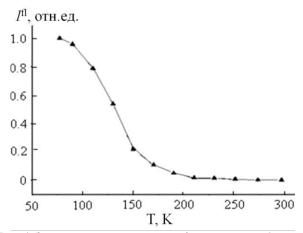


Fig. 4. The dependence of the fluorescence intensity 4 at the maximum of intense band on the temperature of the solution in ethanol:  $\lambda_{max}^{\ \ fl} = 544$  nm (297K),  $\lambda_{max}^{\ \ fl} = 539$  nm (77 K);  $\lambda_{ex} = 500$  nm

Самая интенсивная полоса в спектре долгоживущего излучения совпадает с обычной флуоресценцией ( $\lambda^{\phi_{\max}} = 540$  нм) и отнесена к замедленной флуоресценции, ее формирование происходит через образование промежуточного комплекса, излучающего в области 650 нм. Близкие

### ЛИТЕРАТУРА

- Дудина Н.А., Антина Е.В., Гусева Г.Б. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 5. С. 331–340. DOI: 10.1134/ S1070328411040026.
- Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B., Vyugin A.I.// J. Fluoresc. 2014. V. 24. P. 13–17. DOI 10.1007/s10895-013-1278-7
- 3. **Антина Е.В., Гусева Г.Б., Дудина Н.А., Вьюгин А.И.**// ЖНХ. 2010. Т. 55. № 8. С. 1246–1252. DOI: 10.1134/S0036023610080036.
- Дудина Н.А., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И., Семейкин А.С. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. № 12. С. 1754– 1759. DOI: 10.1134/S107042801312004X.
- Дудина Н.А., Антина Е.В., Созонов Д.И., Вьюгин А.И. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. № 8. С. 1174–1180. DOI: 10.1134/S107042801508014X.
- Антина Е.В., Гусева Г.Б., Дудина Н.А., Вьюгин А.И., Семейкин А.С. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 1903– 1912. DOI: 10.1134/S1070363209110243.
- Антина Е.В., Березин М.Б., Дудина Н.А., Гусева Г.Б., Антина Л.А., Вьюгин А.И. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 1048–1050. DOI: 10.1134/S1070363210060332.
- 8. **Li J., Yin C., Huo F.** // Dyes and Pigments. 2016. V. 131. P. 100–133. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.03.043.
- 9. **Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Сикорская О.О., Ермолина Е.Г., Гусева Г.Б., Антина Л.А.** // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. № 3. С. 420–427. DOI: 10.1134/S0030400X11030155.

характеристики долгоживущего излучения для этанольных и циклогексановых растворов и существенное увеличение интенсивности флуоресценции замороженных этанольных растворов указывают на температурное разгорание флуоресценции  $[Zn_2L_2]$  комплексов вследствие существенного уменьшения структурных «перестроек».

Обнаруженный эффект температурной зависимости выхода флуоресценции этанольных растворов комплексов представляет интерес для контроля температуры (в диапазоне 300-80 К), что актуально при разработке криостатов или определения температуры охлаждаемых в них биоматериалов. Весьма перспективными представляются и дальнейшие исследования влияния вязкости среды на эффективность флуоресценции [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>].

Таким образом, основные преимущества новых хромофорных и флуоресцентных сенсоров на основе хромофорной дипиррометеновой платформы заключаются в высоких показателях чувствительности и селективности, эффективности и быстроты спектрально-люминесцентного отклика, в отсутствие фоновой флуоресценции, а также в их бифункциональности, т.е. сочетании хелатирующих и сигнальных функций в одной хромофорной структуре.

### REFERENCES

- Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B. // Koord. Khim. 2011. V. 37. N 5. P. 331–340. DOI: 10.1134/ S1070328411040026 (in Russian).
- Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B., Vyugin A.I.// J. Fluoresc. 2014. V. 24. P. 13–17. DOI 10.1007/s10895-013-1278-7.
- Antina E.B., Guseva G.B., Dudina N.A., V'yugin A.I. // Zhurn. Neorg. Khim.. 2010. V. 55. N 8. P. 1246–1252. DOI: 10.1134/S0036023610080036 (in Russian).
- Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B., V'yugin A.I., Semeikin A.S. // Zhum. Org. Khim. 2013. V. 49. N 12. P. 1754–1759. DOI: 10.1134/S107042801312004X (in Russian).
- Dudina N.A., Antina E.V., Sozonov D.I., V'yugin A.I. // Zhurn. Org. Khim. 2015. V. 51. N 8. P. 1174–1180. DOI: 10.1134/S107042801508014X (in Russian).
- Antina E.V., Guseva G.B., Dudina N.A., V'yugin A.I., Semeikin A.S. // Zhurn. Obshch. Khim. 2009. V. 79. N 11. P. 1903–1912. DOI: 10.1134/S1070363209110243 (in Russian).
- Antina E.V., Berezin M.B., Dudina N.A., Guseva G.B., Antina L.A., V'yugin A.I. // Zhum. Obshch. Khim.. 2010. V. 80. N 6. P. 1048–1050. DOI: 10.1134/S1070363210060332 (in Russian).
- Li J., Yin C., Huo F. // Dyes and Pigments. 2016. V. 131.
   P. 100–133. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.03.043.
- Kuznetsova R.T., Kopylova T.N., Maer G.V., Sikorskaya O.O., Ermolina E.G., Guseva G.B., Antina L.A. //
  Optika i Spektroskopiya. 2011. V. 110. N 3. P. 420–427.
  DOI: 10.1134/S0030400X11030155 (in Russian).