

УДК 541.14+543.42

## ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ КАК ПРИЧИНА ТУШЕНИЯ ТИОНИНОМ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ЭОЗИНА В КОМПЛЕКСАХ С КУКУРБИТ[7,8]УРИЛАМИ В ВОДЕ

© 2019 г. Т. В. Федотова<sup>a,b</sup>, В. Н. Гутров<sup>a</sup>, Г. В. Захарова<sup>a,\*</sup>, А. К. Чибисов<sup>a,\*\*</sup>, М. В. Алфимов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН  
Россия 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а, кор. 1

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)  
Россия 141701, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9

\*E-mail: gvzakharova@gmail.com;

\*\*E-mail: alexander.chibisov@gmail.com

Поступила в редакцию 19.06.2018 г.

После доработки 03.09.2018 г.

Принята к публикации 03.09.2018 г.

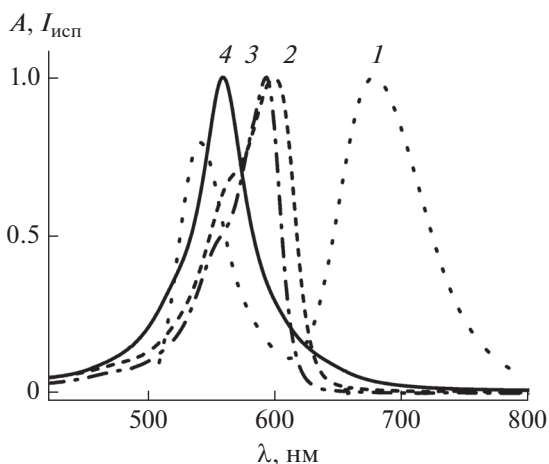
Исследовали тушение тионином триплетного состояния эозина в воде в отсутствие и в присутствии кукурбит[7,8]урилов по данным фосфоресценции, замедленной флуоресценции и триплет-триплетного поглощения. Тушение обусловлено триплет-триплетным (Т-Т) переносом энергии между эозином (донор энергии) и тионином, а также его мономерным с кукурбит[7]урилом (КБ7) и димерным с кукурбит[8]урилом (КБ8) комплексами (акцепторы энергии) в водном обескислороженном растворе при комнатной температуре. Значение константы скорости тушения фосфоресценции, замедленной флуоресценции и триплетного состояния эозина свободным (несвязанным) тионином составляет  $3.8 \times 10^9$  л · моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Т-Т перенос энергии между эозином и мономерным комплексом тионина с КБ7 происходит с константой скорости  $3.7 \times 10^9$  л · моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Триплет-триплетный перенос между эозином и димерными комплексами тионина с КБ8, измеренный по тушению замедленной флуоресценции и фосфоресценции, происходит с константой скорости  $8.3 \times 10^9$  л · моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Перенос энергии по данным триплет-триплетного поглощения происходит с константой скорости  $8.7 \times 10^9$  л · моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Различное влияние кукурбит[7]урила и кукурбит[8]урила на эффективность тушения связано с особенностью структуры мономерных и димерных комплексов тионина, а также с величиной кулоновского взаимодействия между анионом эозина и катионом мономерного и дика-тионом димерного комплексов. Наблюдаемые различия в значениях констант скорости тушения могут быть обусловлены различающимися формой и протяженностью молекулярных орбиталей мономерных и димерных комплексов тионина, что приводит к различной степени перекрытия волновых функций донора и акцептора энергии.

*Ключевые слова:* эозин, тионин, кукурбит[7,8]урилы, триплет-триплетный перенос энергии, фосфоресценция, замедленная флуоресценция, Т-Т поглощение, ns-лазерный фотолиз

DOI: 10.1134/S0023119319010042

Тушение триплетного состояния красителей различными добавками является предметом многочисленных исследований [1–6]. В ряде случаев тушение происходит по обменно-резонансному механизму, известному как триплет-триплетный (Т-Т) перенос энергии [2]. Особенности механизма Т-Т переноса были установлены в работах Декстера [7] и подтверждены экспериментальными данными работ Ермолаева и Теренина [2]. Триплет-триплетный перенос наблюдается в газовой фазе, жидких и твердых растворах [2]. Т-Т перенос является известным методическим приемом, используемым для изучения фотоники триплетных состояний молекул с низким квантовым

выходом интеркомбинационной конверсии. В этом случае заселение триплетного уровня при непосредственном фотовозбуждении практически не имеет место. Однако заселение триплетного уровня может происходить при сенсibilизированном фотовозбуждении путем Т-Т переноса от триплетной молекулы донора энергии к невозбужденной молекуле акцептора. Определенный интерес представляет выявление особенностей Т-Т переноса в условиях ограничения поступательной диффузии донора и акцептора триплетной энергии. Такие условия могут достигаться в комплексах типа “гость-хозяин” между молекулами донора и акцептора энергии с молекулами кукурбиту-



**Рис. 1.** Нормированные спектр испускания обескислороженного водного раствора эозина  $3.0 \times 10^{-6}$  моль/л (1) и спектры поглощения водных растворов тионина  $4.5 \times 10^{-6}$  моль/л (2), мономерного комплекса тионина с КБ7  $1.0 \times 10^{-4}$  моль/л (3), димерного комплекса тионина с КБ8  $5.0 \times 10^{-5}$  моль/л (4).

рила. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния кукурбит[7]урилы и кукурбит[8]урилы на эффективность тушения тионином триплетного состояния эозина по данным Т-Т поглощения, фосфоресценции и замедленной флуоресценции.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали динатриевую соль эозина, ацетат тионина и кукурбит[7, 8]урилы фирмы Aldrich. Измерение спектров Т-Т поглощения и кинетики дезактивации триплетного состояния проводили на установке нс-лазерного фотолиза [8]. Растворы эозина облучали импульсами лазера на иттрий-алюминий гранате (Nd:YAG, “Solar”,  $\lambda = 532$  нм) с длительностью импульса 10 нс, и энергией до 100 мДж. Измерения спектров и кинетики затухания фосфоресценции и замедленной флуоресценции выполняли на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Спектры фосфоресценции и замедленной флуоресценции регистрировали через 100 мкс после прекращения излучения импульсной лампы как источника возбуждения (опция спектрофлуориметра). Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453. Все измерения проводили на обескислороженных водных растворах при комнатной температуре. Удаление кислорода достигали путем барботирования раствора газообразным азотом. Воду очищали с помощью системы Direct-Q3 Millipore.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве донора триплетной энергии использовали эозин ( $\text{Эо}^-$ ), спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства которого хорошо известны [9–12]. Для молекул эозина характерным является наличие замедленной флуоресценции и фосфоресценции в водных обескислороженных растворах при комнатной температуре. На рис. 1 (кривая 1) приведен спектр испускания водного обескислороженного раствора эозина, состоящий из двух полос. Спектр испускания эозина характеризуется двумя максимумами при 541 и 679 нм, отвечающими замедленной флуоресценции и фосфоресценции  $\text{Эо}^-$  соответственно.

В пользу отнесения полосы при 541 нм к замедленной флуоресценции свидетельствует совпадение положения ее максимума с максимумом обычной (быстрой) флуоресценции. Совпадение времени затухания фосфоресценции с временем затухания замедленной флуоресценции свидетельствует в пользу термически активированной флуоресценции. Кроме замедленной флуоресценции и фосфоресценции характерной триплетного состояния  $\text{Эо}^-$  является спектр триплет-триплетного (Т-Т) поглощения с максимумом при 560 нм в водном растворе [11, 12].

В качестве акцепторов триплетной энергии использовали как свободный тионин ( $\text{ThH}^+$ ), так и его мономерный комплекс с кукурбит[7]урилом (КБ7) состава 1 : 1 ( $\text{ThH}^+@KБ7$ ) и димерный комплекс с кукурбит[8]урилом (КБ8) состава 2 : 1 ( $\text{ThH}_2^+@KБ8$ ). Состав комплексов  $\text{ThH}^+$  с КБ7 и КБ8 был установлен в работах [13–15]. На рис. 1 (кривые 2–4) приведены нормированные спектры поглощения  $\text{ThH}^+$ ,  $\text{ThH}^+@KБ7$ ,  $\text{ThH}_2^+@KБ8$ . Максимумы спектров поглощения комплексов  $\text{ThH}^+$  с кукурбитурилами гипсохромно смещены относительно максимума спектра поглощения свободного  $\text{ThH}^+$ . Триплетный уровень  $\text{ThH}^+$  расположен при  $E_{\text{ThH}^+}^T = 13640 \text{ см}^{-1}$  [5]. Положение Т-уровня  $\text{ThH}^+@KБ7$  не удалось установить по причине особенности измерения спектра фосфоресценции на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Как указано в разделе “Методика эксперимента”, измерения фосфоресценции следует проводить через 100 мкс после прекращения излучения импульсной лампы как источника возбуждения, в то время как время жизни Т-состояния  $\text{ThH}^+@KБ7$  составляет 14 мкс [16]. Положение Т-уровня  $\text{ThH}_2^+@KБ8$  не удалось установить по причине отсутствия фосфоресценции комплекса [16].

## Эозин – тионин

Перенос триплетной энергии между эозином и тионином и его мономерным  $\text{ThH}^+@\text{KB7}$  и димерным  $\text{ThH}_2^+@\text{KB8}$  комплексами изучали как по тушению фосфоресценции и замедленной флуоресценции, так и по убыли триплет-триплетного поглощения. Под действием лазерного импульсного облучения обескислороженного водного раствора эозина  $1.0 \times 10^{-5}$  моль/л наблюдали возникновение полосы Т-Т поглощения. При добавлении  $\text{ThH}^+$  ( $1.0 \times 10^{-5}$  моль/л) к раствору  $\text{Эо}^-$  не наблюдали ни смещение максимума, ни изменение формы полосы синглет-синглетного поглощения эозина, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия  $\text{Эо}^-$  с молекулами  $\text{ThH}^+$ . Вместе с тем имело место тушение триплетного состояния эозина молекулами тионина. Тушение регистрировали по сокращению времени жизни как замедленной флуоресценции и фосфоресценции, так и триплетного состояния. На рис. 2а приведены кинетические кривые дезактивации триплетного состояния эозина в присутствии тионина. На рис. 2б представлены кривые затухания фосфоресценции эозина.

Значение константы скорости тушения, найденное по сокращению времени жизни эозина в триплетном состоянии и по сокращению времени затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции эозина, составляет  $3.8 \times 10^9$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$ . В пользу возможности Т-Т переноса энергии указывает тот факт, что положение триплетного уровня эозина  $E_{\text{Эо}^-}^{\text{T}} = 14727$  см $^{-1}$  заметно выше положения триплетного уровня тионина  $E_{\text{ThH}^+}^{\text{T}} = 13640$  см $^{-1}$  [5], разность  $E_{\text{Эо}^-}^{\text{T}} - E_{\text{ThH}^+}^{\text{T}}$  составляет 1087 см $^{-1}$ .

## Эозин – тионин-кукурбит[7, 8]урилы

В настоящей работе установлено, что добавление КБ7 и КБ8 к раствору эозина приводит к уменьшению величины Т-Т поглощения, падению интенсивности фосфоресценции и замедленной флуоресценции. При этом значения константы скорости дезактивации Т-состояния, затухания фосфоресценции и замедленной флуоресценции практически не изменяется. Уменьшение Т-Т поглощения и интенсивности свечения, вероятно, связано с образованием комплексов между эозином и кукурбит[7, 8]урилами. Из зависимости Штерна–Фольмера были найдены значения константы комплексообразования  $\text{Эо}^-@\text{KB7}$  и  $\text{Эо}^-@\text{KB8}$ , составляющие и  $1.5 \times 10^4$  моль/л и  $5 \times 10^4$  моль/л соответственно. Наличие Т-Т переноса энергии между  $\text{Эо}^-$  в триплетном состоянии и  $\text{ThH}^+@\text{KB7}$  и  $\text{ThH}_2^+@\text{KB8}$  следует из тушения триплетного состояния  $\text{Эо}^-$  комплексами

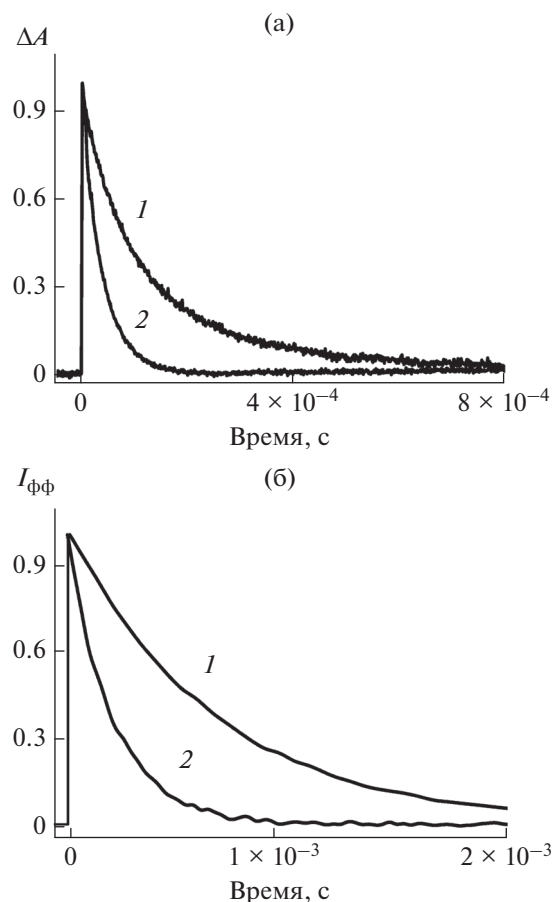
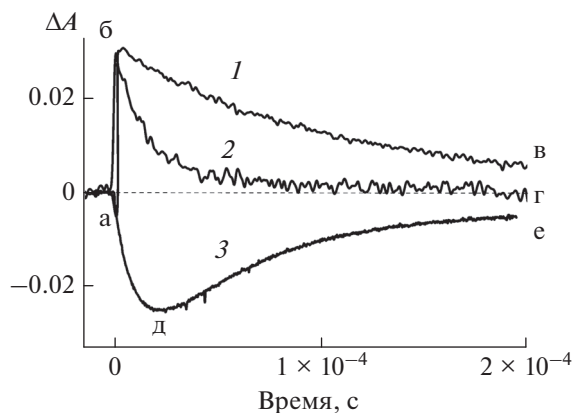


Рис. 2. Кинетические кривые дезактивации триплетного состояния эозина (630 нм) (а) и затухания фосфоресценции эозина (676 нм) (б). Кривая 1 – в отсутствие и кривая 2 – в присутствии тионина  $5 \times 10^{-6}$  моль/л (а),  $1 \times 10^{-6}$  моль/л (б).

тионина с кукурбит[7, 8]урилами. Т-Т перенос энергии между эозином и мономерным комплексом тионина с КБ7 происходит с константой скорости  $3.7 \times 10^9$  л · моль $^{-1}$  с $^{-1}$ , тогда как Т-Т перенос энергии между эозином и димерным комплексом тионина с КБ8 происходит с большей константой скорости в диапазоне  $(8.3-8.7) \times 10^9$  л · моль $^{-1}$  с $^{-1}$ .

Триплет-триплетный перенос энергии подтверждается возникновением Т-Т поглощения тионина и его мономерных и димерных комплексов с КБ7 и КБ8 соответственно. На рис. 3 кривые 1 и 2 отражают кинетику образования и убыли Т-Т поглощения эозина в отсутствие 1 и в присутствии 2 димерного комплекса тионина  $\text{ThH}_2^+@\text{KB8}$ . Участок а–б характеризует образование триплетных молекул эозина под действием лазерного импульса, участки б–в и б–г отвечают дезактивации триплетного состояния  $\text{Эо}^-$ . Кривая 3, измеренная на длине волны, отвечающей изобестической точке в спектре триплет-триплетного поглощения эозина, характеризует кинетику



**Рис. 3.** Кинетические кривые дезактивации триплетного состояния эозина при 630 нм в отсутствие (1) и в присутствии (2) димерного комплекса  $\text{ThH}_2^+@KB8$  ( $2 \times 10^{-6}$  моль/л) и кинетическая кривая образования и дезактивации триплетного состояния димерного комплекса  $\text{ThH}_2^+@KB8$  при 540 нм (3).

образования димерного комплекса  $\text{ThH}_2^+@KB8$  в триплетном состоянии (участок а—д) в результате переноса энергии, что проявляется в уменьшении поглощения димерного комплекса (просветление раствора). Участок д—е относится к гибели триплетного состояния димерного комплекса, приводящего к восстановлению спектра поглощения  $\text{ThH}_2^+@KB8$ .

Таким образом, в работе установлено, что триплет-триплетный перенос энергии между эозином и тионином, а также его комплексами с КБ7 и КБ8 происходит с константами скорости в диапазоне  $(8.3-8.7) \times 10^9$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. КБ7 не оказывает влияния на эффективность Т-Т переноса энергии, в то время как КБ8 способствует более эффективному переносу энергии. При этом константа скорости тушения Т-состояния  $\text{ThH}_2^+@KB8$  увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с константой скорости тушения в системах эозин—свободный тионин и эозин— $\text{ThH}^+@KB7$ . Наблюдаемые различия в значениях констант скорости тушения могут быть обусловлены различающимися формой и протяженностью молекулярных орбиталей  $\text{ThH}^+@KB7$  и  $\text{ThH}_2^+@KB8$  комплексов, что приводит к различной степени перекрытия волновых функций донора и акцептора энергии. Кроме того, различное кулоновское взаимодействие в комплексе встреч между анионом эозина

и моно- и дикатионом комплекса тионина с КБ7 и КБ8, соответственно, также может оказывать влияние на величину константы скорости Т-Т переноса энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части измерения кинетических кривых затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в части проведения спектрально-люминесцентных измерений (проект № 18-03-00183) и в части проведения лазерно-кинетических измерений (проект № 16-29-11765 офм\_м).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 1. С. 3.
2. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 310 с.
3. Захарова Г.В., Коробов В.Е., Чибисов А.К. // ТЭХ. 1982. Т. 18. № 3. С. 343.
4. Чибисов А.К. // Успехи химии. 1981. Т. 50. Вып. 7. С. 1169.
5. Коробов В.Е., Чибисов А.К. // Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 1. С. 43.
6. Chibisov A.K. // Progress in Reaction Kinetics. 1984. V. 13. P. 1.
7. Dexter D.L. // J. Phys. Chem. 1953. № 5. P. 836.
8. Захарова Г.В., Авакян В.Г., Маркелов В.П. и др. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 451.
9. Zwicker E.F., Grosweiner L.I. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 549.
10. Kasche V., Lindqvist L. // Photochem. Photobiol. 1965. V. 4. P. 923.
11. Захарова Г.В., Лифанов Ю.И., Чибисов А.К. // ЖАХ. 1980. Т. 35. Вып. 10. С. 1905.
12. Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. № 6. С. 552.
13. Montes-Navajas P., Corma A., Garcia H. // Chem. Phys. Chem. 2008. V. 9. P. 713.
14. Montes-Navajas P., Garcia H. // Photochem. Photobiol. 2009. V. 204. P. 97.
15. Xi Y.Y., Tang Q., Huang Y., Tao Z., Xue S.F., Zhu Q.J. // Spectroscopy and Spectral Analysis. 2016. V. 36. № 6. P. 1809.
16. Атабекян Л.С., Авакян В.Г., Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 103.