

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОХИМИЯ

УДК 544.523.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ
БИСЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С НИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

© 2019 г. А. А. Костюков^а, Т. Д. Некипелова^а, Ю. Е. Борисевич^{б,с}, В. А. Кузьмин^{а, *}

^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
Россия 119334, Москва, ул. Косыгина, 4

^бSao Paulo University, Ribeirao Preto, CEP
14040-901, Brazil

^сInstitute of Physics, Federal University of Goiânia, Goiânia, Brazil

*E-mail: vak@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 03.10.2018 г.

После доработки 03.10.2018 г.

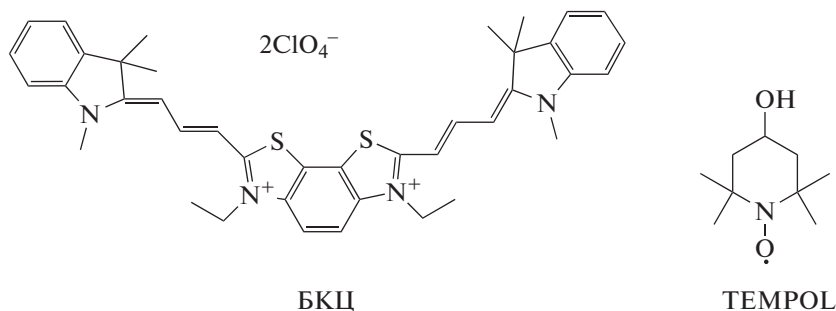
Принята к публикации 03.10.2018 г.

DOI: 10.1134/S0023119319010157

Бискарбоцианиновые красители содержат два сопряженных хромофора, что приводит к эффекту расщепления уровня возбужденного синглетного состояния в этих молекулах в результате диполь-дипольного взаимодействия и туннелирования электронов через центральный гетероцикл [1, 2]. Появление новой интенсивной полосы поглощения в красном и ближнем ИК диапазоне, в сочетании с высоким квантовым выходом интеркомбинационной конверсии (ИКК), открывает возможность использовать бискарбоцианины как перспективные фотосенсибилизаторы в ФДТ [3–6]. Относительно высокий квантовый выход триплетного состояния отличает бискарбоцианиновые красители от многих цианиновых красителей, для которых низкий квантовый выход триплетного состояния обусловлен эффективно протекающим процессом внутренней конверсии (ВК) по механизму быстрой фотоизомеризации вокруг длинной полиметиновой цепочки [7]. Недавно для индотрикарбоцианинов было показано [8], что введение в структуру хромофора нитроксильного радикала с частичной циклизацией полиметиновой цепочки приводит к увеличению выхода триплета за счет ускорения процесса ИКК. Ранее для бискарбоцианинов было установлено, что нитроксильные радикалы ускоряют ги-

бель триплета по двум механизмам: за счет эффекта влияния парамагнитной частицы в результате ускорения ИКК из триплета в основное состояние и за счет образования комплекса с переносом заряда между триплетом красителя и нитроксильным радикалом, который выступает в качестве донора электрона [9], причем последний механизм является доминантным. Представляется важным исследовать процесс взаимодействия триплетных состояний бискарбоцианинов с нитроксильными радикалами с учетом возможности процесса полного переноса электрона.

В настоящей работе исследованы реакционная способность триплетных состояний бискарбоцианинового красителя, 2,6-бис-(3,7-ди-N-этилбенз-[1,2-d:4,3-d']бистиазол)-[N-метил-3,3'-диметил-индокарбоцианина] перхлорат, (БКЦ) из коллекции ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТА, синтезированный в ИОХ АНУ проф. Ф.А. Михайленко, и процессы образования стабильных фотопродуктов красителя при взаимодействии с нитроксильным радикалом 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидом (TEMPOL) (“Sigma-Aldrich”, США). Эксперименты проводили в этаноле при комнатной температуре. Удаление кислорода воздуха проводили методом вакуумирования.



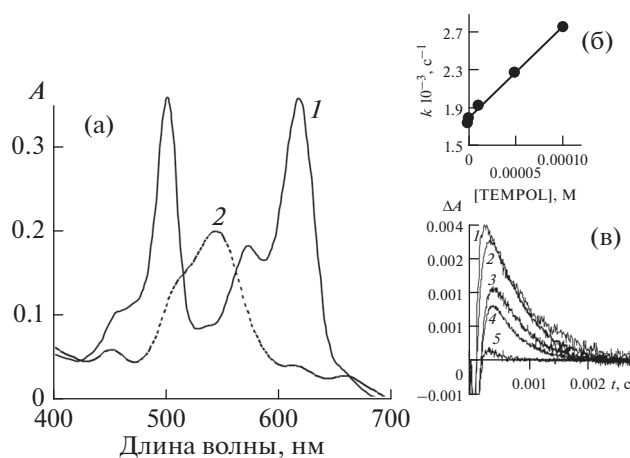


Рис. 1. (а) (1) Спектры поглощения БКЦ (1×10^{-6} М) в присутствии TEMPOL (1×10^{-3} М) в этаноле: (1) до облучения импульсной лампой и (2) после облучения импульсной лампой. (б) Зависимость константы скорости гибели триплета от концентрации TEMPOL. (в) Кинетические кривые гибели триплета БКЦ при 1000 нм без добавок (1) и с добавками нитроксильного радикала, $[\text{TEMPOL}] \times 10^6$ М: (2) 1, (3) 10, (4) 50 и (5) 100.

Измерение спектров поглощения проводили на спектрофотометре “Shimadzu UV-3101PC” в кварцевых кюветках (1×1 см). Кинетика гибели триплетных состояний и спектры триплет-триплетного (Т–Т) поглощения были измерены на установке импульсного фотолиза в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 20 см с помощью Хе лампы с энергией вспышки 200 Дж (15 мкс) и комбинации светофильтров СЗС-23 + ЖС-11 (пропускание 450–550 нм), регистрацию осуществляли фотодиодом “OPT-101 BURR BROWN CORP” при 1000 нм. Следует отметить, что использование этого фотодиода позволяет измерять промежуточное поглощение в области 500–1300 нм.

Прямое фотовозбуждение раствора БКЦ (5×10^{-5} М) в этаноле в отсутствие кислорода приводит к образованию короткоживущего триплетного состояния красителя с максимумами Т–Т поглощения при 680 и 1000 нм. Гибель триплета происходит по реакции первого порядка, время жизни триплетного состояния составляет (600 ± 60) мкс (рис. 1в, 1). При добавлении нитроксильного радикала в концентрациях $(1–100) \times 10^{-6}$ М наблюдали уменьшение выхода триплетного состояния (рис. 1в, 2–5), при этом время жизни триплетного состояния уменьшается. Из зависимости наблюдаемой константы скорости первого порядка гибели триплета от концентрации радикала (рис. 1б) была вычислена константа скорости взаимодействия триплета с радикалом

$(1.0 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Обращает на себя внимание наблюдаемое увеличение времени образования триплета и уменьшение его максимальной концентрации в присутствии радикала (рис. 1в, сравни 1 с 2–5). Это, по-видимому, является следствием того, что TEMPOL реагирует необратимо с триплетом красителя с момента его генерации в процессе ИКК.

Обескислороженный раствор БКЦ (1.5×10^{-6} М) в этаноле в присутствии избытка TEMPOL (1×10^{-3} М) подвергался облучению импульсным светом (5 импульсов, энергия 200 Дж) (рис. 1а). После фотооблучения системы в спектре поглощения полностью исчезает спектр БКЦ с двумя максимумами при 502 и 618 нм (1), и появляется спектр с одним максимумом при 544 нм (2), который характерен для поглощения карбоцианиновых красителей [10]. Это может означать или разрушение одной из полиметиновых цепей в БКЦ, или исчезновение сопряжения между хромофорами в БКЦ. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Разрушение хромофорной системы БКЦ в присутствии нитроксильного радикала происходит только при облучении, т.е. в этот процесс вовлечены возбужденные состояния красителя.

Мы полагаем, что в результате переноса электрона между нитроксильным радикалом и триплетом БКЦ происходит необратимая окислительно-восстановительная реакция, которая приводит в конечном счете к образованию структуры несимметричного (индол-бензтиазол) карбоцианинового красителя, который характеризуется спектром поглощения с максимумом при 544 нм и плечом колебательной структуры при 510 нм.

Таким образом, впервые установлено разрушение хромофорной структуры бискарбоцианинового красителя с образованием карбоцианина при взаимодействии возбужденного триплетного состояния БКЦ с нитроксильным радикалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 18-13-00463

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М. “Наука”. 1968.
2. Борисевич Ю.Е. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. С. 743.
3. Борисевич Ю.Е., Кузьмин В.А., Михайленко Ф.А., Дядюша Г.Г. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. С. 375.
4. Борисевич Ю.Е., Кузьмин В.А., Дядюша Г.Г., Михайленко Ф.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 131.

5. *Schaberle F.A., Kuzmin V.A., Borissevitch I.E.* // Biochim. Biophys. Acta. 2003. V. 1621. Part 2. P. 183.
6. *Murakami L.S., Ferreira L.P., Santos J.S., Silva R.S., Nomizo A., Kuzmin V.A., Borissevitch I.E.* // Biochim. Biophys. Acta. 2015. V. 1850. P. 1150.
7. *Dempster D.N., Morrow T., Rankin R., Thompson G.F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. P. II. 1972. V. 68. P. 1479.
8. *Jiao L., Song F., Cui J., Peng X.* // Chem. Comm. 2018. V. 54. P. 9198.
9. *Kuzmin V.A., Tatikolov A.S., Borisevich Y.E.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 53. P. 52.
10. *Кузьмин В.А.* // Успехи научной фотографии. 1984. Т. 22. С. 90.