——— ФОТОНИКА —

УДК 541.14+543.42

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ С УЧАСТИЕМ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ДИМЕРОВ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В КОМПЛЕКСАХ С КУКУРБИТ[8]УРИЛАМИ

© 2019 г. Г. В. Захарова^{*a*, *}, Т. В. Федотова^{*a*, *b*}, В. Н. Гутров^{*a*}, А. К. Чибисов^{*a*, *b*, **, М. В. Алфимов^{*a*, *b*}}

^аЦентр фотохимии РАН, Федеральное государственное учреждение "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук", ул. Новаторов, 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия ^bМосковский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9,

Московская обл., Долгопрудный, 141701 Россия

*E-mail: gvzakharova@gmail.com; **E-mail: alexander.chibisov@gmail.com Поступила в редакцию 04.06.2019 г. После доработки 10.06.2019 г. Принята к публикации 20.06.2019 г.

Исследовали влияние кукурбит[8]урила на эффективность триплет-триплетного переноса энергии между димером донора и мономером и димером акцептора. Эффективность зависит от константы скорости тушения замедленной флуоресценции донора акцептором триплетной энергии, от времени жизни донора в триплетном состоянии в отсутствие тушителя и от концентрации акцептора. Триплет-триплетный перенос протекает между димером 3.3'-диэтилтиакарбоцианина (донор) и мономером индодикарбоцианина (акцептор) с константой скорости 1.5 × 10⁸ л моль⁻¹с⁻¹. Константа скорости переноса энергии уменьшается в 4.5 раза в случае замены мономера индодикарбоцианина на димер тиадикарбоцианина. В случае донора – димера 3.3'-диметилтиакарбоцианина эффективность переноса энергии на мономер индодикарбоцианина уменьшается в 4 раза.

Ключевые слова: триплет-триплетный перенос энергии, карбо- и дикарбоцианины, эозин, замедленная флуоресценция, фосфоресценция, триплет-триплетное поглощение **DOI:** 10.1134/S0023119319060159

Работами Декстера [1], Ермолаева и Теренина [2-5] и рядом других авторов [6-8] была установлена способность молекул органических соединений в триплетном состоянии к безызлучательному переносу энергии. Триплет-триплетный (Т-Т) перенос энергии наблюдали в парах, жидких и твердых растворах, а также кристаллах ряда ароматических углеводородов и гетероциклических соединений при комнатной и низкой температурах [9]. Т-Т перенос энергии использовали для заселения триплетного уровня молекул, имеющих низкий квантовый выход интеркомбинационного перехода в триплетное состояние, а также для установления механизмов фотохимических реакций и в частности выявления природы электронно-возбужденного состояния, участвующего в фотопроцессах. Многие фотохимические реакции протекают в жидких растворах, в которых часто возникают условия, ограничивающие процесс поступательной диффузии донора и акцептора триплетной энергии. Такие условия могут достигаться в супрамолекулярных системах, таких как комплексы типа "гость-хозяин",

образующиеся между молекулами кавитандов (циклодекстрины, кукурбитурилы) и молекулами доноров и акцепторов энергии. Триплет-триплетный перенос энергии исследовали в супрамолекулярных системах. Так, в супрамолекулярной системе флуорен-β-циклодекстрин-ацетон наблюдали возникновение сенсибилизированной фосфоресценции в результате Т-Т переноса энергии [10]. В работе [11] исследовали Т-Т перенос энергии от эозина на мономер тионина в комплексе с кукурбит[7]урилом, а также на димер тионина в комплексе с кукурбит[8]урилом. К числу супрамолекулярных систем также относятся агрегаты, построенные в результате самосборки молекул красителей различных классов и в частности полиметиновых красителей [12–17]. Простейшими агрегатами являются димеры, образующиеся из мономеров тиакарбоцианинов и родственных им полиметинов. Было показано [18-22], что образование димеров сульфопроизводных тиа- и оксапроизводных полиметинов имеет место в результате спонтанного процесса димеризации красителей в водных растворах. Ди-

$R_{2} \xrightarrow{+} K_{1} \xrightarrow{K_{1}} K_{1} \xrightarrow{K_{1}} R_{2}$									
Краситель	п	X	R ₁	R ₂	R ₃				
Kp1 (D)	1	S	C ₂ H ₅	Н	Н				
Kp2 (D)	1	S	C ₂ H ₅	Н	CH ₃				
Kp3 (D)	1	S	CH ₃	Н	Н				
Kp4 (A)	2	C(CH ₃) ₂	CH ₃	Н	Н				
Kp5 (A)	2	S	C ₂ H ₅	Н	Н				
Kp6 (D)	1	S	C ₃ H ₆ SO ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅				

Таблица 1.	Доноры ((D) и	акцепторы	(A) триплетной	энергии
------------	----------	-------	-----------	----	--------------	---------

меры проявляют способность к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние в обескислороженных растворах с временем жизни 10–60 мкс [18, 21, 22]. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния кукурбит[8]урила на Т-Т перенос энергии с участием димеров полиметиновых красителей в комплексах с кукурбит[8]урилом по данным Т-Т поглощения, фосфоресценции и замедленной флуоресценции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали тиа- и индокарбоцианиновые красители, эозин и кукурбит[8]урил (Aldrich). Измерение спектров Т-Т поглощения и кинетики дезактивации триплетного состояния проводили на установке нс-лазерного фотолиза [23]. Растворы красителей облучали импульсами лазера на иттрий-алюминий гранате (Nd: YAG, "Solar", $\lambda = 532$ нм) с длительность импульса 10 нс и энергией до 70 мДж. Измерения спектров и кинетики затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции и выполняли на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Спектры замедленной флуоресценции и фосфоресценции регистрировали через 100 мкс после прекращения излучения импульсной лампы как источника возбуждения (опция спектрофлуориметра). Измерения спектров замедленной флуоресценции и фосфоресценции тиакарбоцианинов в присутствии кукурбит[8]урила проводили на обескислороженных водных растворах при комнатной температуре. Спектры фосфоресценции тиакарбоцианинов в ацетонитриле измеряли при 77 К. Удаление кислорода воздуха достигали путем продувки раствора газообразным аргоном. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453. Воду очищали с помощью системы Direct-Q3 Millipore.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали эффективность триплеттриплетного (T-T) переноса энергии от димеров тиакарбоцианинов (Kp1, Kp2, Kp3) в комплексах состава 2 : 2 с кукурбит[8]урилом (КБ8) на мономер индодикарбоцианина (Кр4) и на димер тиадикарбоцианина (Кр5) в комплексе состава 2 : 2 с КБ8. В отсутствие КБ8 в качестве свободного донора энергии использовали мономер эозина (Эо) и димер 3,3'-дисульфопропил-5,5'-диметокси-9этил-тиакарбоцианина (Кр6). В табл. 1 приведена общая формула используемых монокарбо- и дикарбоцианинов.

Димеры Кр1 и Кр3 в комплексе с КБ8 (2Кр1@2КБ8, 2Кр3@2КБ8) в водных обескислороженных растворах проявляют способность к замедленной флуоресценции [24], тогда как димер Кр2 в комплексе с КБ8 (2Кр2@2КБ8) способность к фосфоресценции. Константу скорости переноса энергии определяли из динамического тушения замедленной флуоресценции комплексов 2Кр1@2КБ8, 2Кр3@2КБ8 и фосфоресценции 2Кр2@2КБ8, а также эозина акцепторами энергии Кр4 и 2Кр5@2КБ8. Перенос энергии от димера 2Кр6 на Кр4 наблюдали по исчезновению Т-Т поглощения 2Кр6 в присутствии акцептора. На рис. 1 приведены кинетические кривые затухания замедленной флуоресценции 2Кр1@2КБ8 в отсутствие и в присутствии Кр4 в концентрации $(3-8) \times 10^{-6}$ моль/л, на вставке – графическое определение константы скорости переноса энергии (k_т – константа скорости затухания замедленной флуоресценции). Найденные значения константы скорости переноса энергии для всех исследуемых систем приведены в табл. 2.

Подтверждением переноса энергии является обнаружение триплет-триплетного поглощения акцептора энергии. На рис. 2 приведены кинетические кривые, иллюстрирующие перенос в системе димер 2Крб (донор)–Кр4 (акцептор). Ак-

Таблица 2. Положение триплетного уровня доноров энергии (E_T^D) , значения константы скорости тушения (переноса энергии, $k_{\rm ET}$), константы скорости затухания замедленной флуоресценции (фосфоресценции) донора энергии $(1/\tau_T)$ в отсутствие тушителя

D	А	$E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{D}}$, см $^{-1}$	$k_{\rm ET}$, л моль $^{-1}$ с $^{-1}$	$1/\tau_{\rm T},{\rm c}^{-1}$
2Кр1@2КБ8	Kp4	13700*	1.5×10^{8}	6.5×10^{2}
2Кр1@2КБ8	2Кр5@2КБ8	*	3.4×10^{7}	»
2Кр2@2КБ8	Kp4	14880*	1.7×10^{8}	2.0×10^{3}
2Кр3@2КБ8	Kp4	13230*	3.8×10^{7}	2.3×10^{2}
2Кр1@2КБ8	2Кр5@2КБ8	13670*	3.4×10^{7}	6.5×10^{2}
$(2Kp6)^{2-}$	Kp4	13950*, 13330*	5.0×10^{9}	3.0×10^{5}
Эо ²⁻	Kp4	14730**	6.7×10^{9}	2.13×10^{3}
Эо ²⁻	2Кр5@2КБ8	*	2.4×10^{9}	»

* Рассчитано из спектров фосфоресценции красителей в ацетонитриле при 77 К.

** Рассчитано из спектра фосфоресценции обескислороженного водного раствора Эо при комнатной температуре.

цептор Кр4 при импульсном лазерном облучении переходит из *транс*-формы в *цис*. Кривая *1* отражает кинетику образования *цис*-фотоизомера Кр4 и кинетику термического перехода в *транс*-форму. В присутствии донора энергии 2Кр6 наряду с *цис*-изомером Кр4 имеет место Т-Т поглощение, что отражено на кривой *2* в виде участка а-б. Кинетика образования Т-состояния Кр4 совпадает с кинетикой гибели Т-состояния донора энергии – димера 2Кр6 (кривая *3*).

Из данных таблицы следует:

 Значения константы скорости переноса энергии от димеров тиакарбоцианинов 2Кр1@2КБ8, 2Кр2@2КБ8, 2Кр3@2КБ8 на мономер тиадикарбоцианина Кр4 лежат в интервале (0.38–1.7) × $\times 10^8$ л моль⁻¹с⁻¹. Наибольшее значение $k_{\rm ET}$ имеет место для Кр2, наименьшее – для Кр3. Значение $k_{\rm ET}$ уменьшается в 4.4 раза при переходе от 2Кр2@2КБ8, к 2Кр3@2КБ8 и уменьшается в 4.0 раза при переходе от 2Кр1@2КБ8 к 2Кр3@2КБ8. Низкие значения $k_{\rm ET}$ для переноса между димерными комплексами карбоцианинов с КБ8 и красителем Кр4 обусловлены экранирующим действием КБ8 на перекрывание граничных орбиталей донора и акцептора энергии. Уменьшение значения константы $k_{\rm ET}$ в ряду 2Кр2@2КБ8, 2Кр1@2КБ8,



Рис. 1. Кинетика тушения замедленной флуоресценции димера 2Кр1@2КБ8 в отсутствие (*1*) и в присутствии Кр4 в концентрации 3×10^{-6} (*2*) и 8×10^{-6} моль/л (*3*). На вставке – графическое определение константы скорости переноса энергии.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 53 № 6 2019



Рис. 2. Кинетические кривые изменения поглощения Кр4 при фотоизомеризации (*1*) и заселении Т-уровня (*2*) при 540 нм. Кинетика дезактивации Т-состояния димера 2Кр6 в присутствии Кр4 при 615 нм (*3*).

2Кр3@2КБ8 связано с различным строением димерных комплексов. Согласно квантово-химическим расчетам димер Кр3 имеет плоскопараллельное строение и практически полностью располагается в полостях двух молекул КБ8 [24]. В димерах 2Kp2 и 2Kp1 наблюдается горизонтальное смещение мономеров красителей относительно друг друга при комплексообразовании с КБ8, при этом величина смещения больше для Кр1 [24]. Горизонтальное смещение мономерных молекул в димерных комплексах с КБ8 ведет к увеличению расстояния между молекулами КБ8 в комплексе, что уменьшает экранирующее действие КБ8 на перекрывание граничных орбиталей донора и акцептора энергии и сопровождается увеличением константы скорости переноса энергии.

2. При переносе энергии от 2Kp1@2Kb8 и замене акцептора — мономера Kp4 на димер Kp5 в комплексе с Kb8 (2Kp5@2Kb8) происходит уменьшение k_{ET} в 4.4 раза. Экранирующее действие Kb8 проявляется как для донора, так и для акцептора энергии.

3. При переносе энергии от мономера Эо и замене акцептора Кр4 на димер 2Кр5@2КБ8 константа скорости переноса уменьшается в 2.8 раза. В этом случае экранирующее действие КБ8 проявляется только для акцептора.

4. Перенос энергии от димера 2Кр6 на Кр4 (в отсутствие КБ8) характеризуется высоким значением константы скорости переноса (5×10^9 л моль⁻¹ с⁻¹), близким к значению константы скорости переноса энергии от Эо на Кр4 (6.7×10^9 л моль⁻¹ с⁻¹). Для мономеров, образующих димеры, характерным является расщепление синглетно-возбужденного уровня на два с более высоко и более низко расположенными уровнями по отношению к уровню свободного мономера (Давыдовское расщепление) [25]. Величина расщепления синглетно-возбужденного уровня димера ΔE^{S} обычно составляет (1–3) × 1000 см⁻¹, значительно превосходя величину расщепления триплетного уровня димера ΔE^{T} [12], равную ~10 см⁻¹ [26]. Таким образом, положение триплетного уровня мономеров и димеров, приведенное в табл. 2, практически совпадают. Процесс переноса энергии представлен на схеме.

$$^{3}D + ^{1}A \xrightarrow{k_{\text{ET}}} ^{1}D + ^{3}A$$

$$\downarrow ^{1/\tau_{\text{T}}}$$

Из схемы следует выражение для эффективности (α) триплет-триплетного переноса энергии (1):

$$\alpha = \frac{k_{\rm ET} \lfloor {}^{1}A \rfloor}{1/\tau_T + k_{\rm ET} \lfloor {}^{1}A \rfloor}.$$
 (1)

Из (1) следует, что при условии $1/\tau_T \ll k_{ET}$ [¹A] величина $\alpha = 1$ и не зависит от [¹A]. При условии $1/\tau_T \gg k_{ET}$ [¹A] величина $\alpha = \tau_T k_{ET}$ [¹A] и следовательно α пропорциональна $\tau_T k_{ET}$ [¹A]. На рис. 3 приведены зависимости эффективности Т-Т переноса энергии от концентрации акцептора энер-

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 53 № 6 2019



Рис. 3. Зависимость эффективности переноса энергии от концентрации акцептора энергии для систем: (a) 2Kp1@2Kb8 - Kp4 (*I*), 2Kp2@2Kb8 - Kp4 (*2*) и 2Kp3@2Kb8 - Kp4 (*J*); (6) 2Kp1@2Kb8 - Kp4 (*I*) и 2Kp1@2Kb8 - 2Kp5@2Kb8 (*2*).

гии для систем: димер в комплексе с КБ8 (2Кр1@2КБ8, 2Кр2@2КБ8, 2Кр3@2КБ8) – мономер Кр4 (рис. 3а); димер в комплексе с КБ8 (2Кр1@2КБ8) – мономер Кр4, димер в комплексе с КБ8 (2Кр5@2КБ8) (рис. 36). Из рис. 3а следует, что при близком значении константы скорости переноса энергии между 2Кр1@2КБ8 и Кр4 (*1*), а также между 2Кр2@2КБ8 и Кр4 (*2*) имеет место различие в значениях α , обусловленное отличием во времени жизни молекул в Т-состоянии донора 2Кр1@2КБ8 и 2Кр2@2КБ8. Различие в значениях α имеет место также в случае совпадения времени жизни Т-состояния, но при отличии в значении $k_{\rm FT}$ (рис. 36).

Таким образом, α зависит как от времени жизни триплетного состояния донора — димера красителя в комплексе с КБ8, так и от концентрации акцептора триплетной энергии. Влияние кукурбит[8]урила сводится прежде всего к образованию димера красителя, способного к интеркомбинационному переходу в Т-состояние с характерным временем жизни $\tau_{\rm T}$. Кроме того, кукурбит[8]урил оказывает влияние на величину константы скорости переноса энергии $k_{\rm ET}$, лежащей в

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 53 № 6 2019

интервале $3.4 \times 10^7 - 5.0 \times 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹ (табл. 2). Из схемы следует, что процесс переноса энергии конкурирует с процессом дезактивации Т-состояния димера красителя в комплексе с КБ8. Поскольку скорость переноса энергии зависит не только от величины $k_{\rm ET}$, но и от концентрации акцептора энергии [¹A], то варьируя [¹A] можно изменять эффективность переноса триплетной 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 нахождения константы скорости переноса энергии и Российского фонда фундаментальных исследований в части определения времени жизни триплетного состояния доноров энергии (проект № 18-03-00183) и проведения лазерно-кинетических измерений (проект № 16-29-11765 офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Dexter D.L. // J. Phys. Chem. 1953. № 5. P. 836.
- 2. Теренин А.Н., Ермолаев В.Л. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. № 3. С. 547
- Terenin A.N., Ermolaev V.L. // Trans. Fraday Soc. 1956.
 V. 52. № 494. P. 1042.
- 4. *Terenin A.N., Ermolaev V.L.* // J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol. 1958. V. 55. № 9. P. 698.
- 5. *Ермолаев В.Л.* // Успехи физ. наук. 1963. Т. 80. № 1. С. 3.
- 6. Алфимов М.В., Батеха И.Г., Шекк Ю.Б. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1968. Т. 32. № 9. С. 1488.
- 7. Алфимов М.В., Шекк Ю.Б. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 2. С. 48.
- 8. Батеха И.Г., Алфимов М.В., Шекк Ю.Б. // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 1. С. 48.
- Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, Л.: "Наука". 1977, 310 с.
- 10. *Назаров В.Б., Герко В.И., Вершинникова Т.Г. //* Известия АН, сер. химическая. 1995. № 10. С. 1966.
- Федотова Т.В., Гутров В.Н., Захарова Г.В., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 1. С. 24.
- Das S., Kamat P.V. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 1. P. 209.
- 13. *Slavnova T.D., Chibisov A.K., Görner H.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 21. P. 4758.
- Chibisov A.K., Slavnova T.D., Görner H. // Chem. Phys. Let. 2006. V. 424. P. 307.
- 15. *Görner H., Slavnova T.D., Chibisov A.K.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 9330.
- Chibisov A.K., Görner H., Slavnova T.D. // Chem. Phys. Let. 2010. V. 498. P. 63.
- 17. Slavnova T.D., Görner H., Chibisov A.K. // J. Phys. Chem. B. 2011.V. 115. P. 3379.

- 18. *Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. / //* Phys. Chem. Chem. Phys. 1999.V. 1. P. 1455.
- 19. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 44.
- 20. *Slavnova T.D., Chibisov A.K., Görner H.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 46. P. 10985.
- 21. *Chibisov A.K., Slavnova T.D., Görner H. //* Chem. Phys. 2004. V. 299. P. 1.
- 22. *Chibisov A.K., Slavnova T.D., Görner H. //* Chem. Phys. Let. 2004. V. 386. P. 301.
- 23. Захарова Г.В., Авакян В.Г., Маркелов В.П. и др. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 451.
- 24. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В., Атабекян Л.С., Авакян В.Г., Плотников В.Г. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 480.
- 25. Давыдов А.С. // Теория твердого тела. М.: Наука, 1978. 639 с.
- 26. Захарова Г.В., Гутров В.Н., Плотников В.Г., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 5. С. 362.