

УДК 541.14+543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОЦЕССОВ 3,3'-ДИЭТИЛ-5,5'-ДИХЛОРТИАКАРБОЦИАНИНА В ВОДЕ И МЕТАНОЛЕ

© 2020 г. Т. В. Федотова^{a, b}, Г. В. Захарова^{a, *}, В. Н. Гутров^a, В. П. Маркелов^a, Т. А. Святославская^a, Н. Л. Святославский^a, А. К. Чибисов^{a, b, **}, С. К. Сазонов^a, С. П. Громов^a
^aЦентр 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., Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: gvzakharova@gmail.com

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

Поступила в редакцию 08.10.2019 г.

После доработки 04.12.2019 г.

Принята к публикации 04.12.2019 г.

Исследованы фотопроеессы 3,3'-диэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианина при прямом и сенсублизироваанном фотозбуждении в метаноле и в воде в отсутствие и в присутствии кукурбит[7]урила. При импульсном лазерном возбуждении имеет место преимущественно процесс *транс-цис* изомеризации красителя, протекающий через синглетно-возбужденное S*-состояние красителя. Населенность молекул красителя на триплетном T-уровне возрастает при сенсублизироваанном возбуждении в результате триплет-триплетного переноса энергии от донора триплетной энергии (антрацен и антраценкарбоновая кислота) на краситель (акцептор). Одними из путей дезактивации молекул в T-состоянии являются перенос электрона и обратный интеркомбинационный T→S* переход. Составляющими компонентами процесса дезактивации S*-состояния, образующегося при T→S* переходе, являются как быстрая, так и замедленная флуоресценции. Присутствие кукурбит[7]урила в водном растворе красителя не оказывает заметного влияния на механизм фотопроеессов красителя, однако, способствует димеризации и увеличению выхода в T-состояние, главным образом, димеров, а также времени жизни *цис*-изомеров красителя.

Ключевые слова: 3,3'-диэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианин, кукурбит[7]урил, поглощение, флуоресценция, триплет-триплетное поглощение, фотоизомеризация, перенос энергии

DOI: 10.31857/S0023119320030043

Известно, что молекулы полиметиновых красителей проявляют способность к *транс-цис* фотоизомеризации в растворах [1–12]. Ранее нами было показано, что реакция *транс-цис* фотоизомеризации 3,3'-диэтилтиакарбоцианина протекает через синглетно-возбужденное состояние [1–3]. Основанием для сделанного вывода были впервые полученные спектры поглощения 3,3'-диэтилтиакарбоцианина при прямом и сенсублизироваанном импульсном фотозбуждении красителя в растворе. Существенное различие в спектрах поглощения свидетельствовало о том, что при сенсублизироваанном возбуждении красителя имело место заселение триплетного уровня красителя. При прямом возбуждении наблюдаемые спектральные изменения обусловлены переходом исходной *транс*-формы красителя в *цис*-форму. Подобные результаты были получены для многих полиметиновых красителей [6, 7, 9, 10]. Особенностью молекул полиметиновых

красителей является их способность к агрегации и, в частности, к димеризации в водных растворах [13]. Образование димеров проявляется в возникновении двух полос поглощения, смещенных в коротковолновую и длинноволновую области спектра, что является следствием расщепления синглетно-возбужденного уровня на два с более высоко и более низко расположенными уровнями по отношению к уровню свободного мономера (Давыдовское расщепление) [14]. Другой особенностью полиметиновых красителей является их склонность к образованию с молекулами кукурбит[7,8]урилов комплексов состава 1 : 1, 2 : 1 и 2 : 2 [15]. Было показано, что, образование комплексов оказывает влияние на протекание фотопроеессов в водных растворах. Стерические препятствия вращению концевых бензиазольных групп способствуют усилению флуоресценции и интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние красителя.

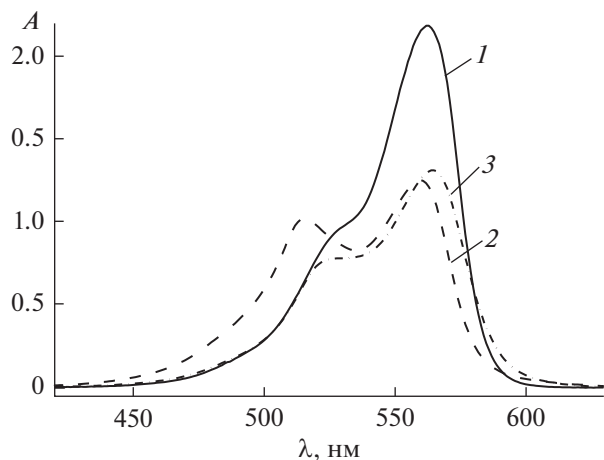
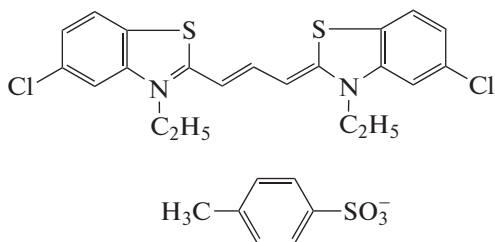


Рис. 1. Спектры поглощения Kp^+ (1.8×10^{-5} моль/л) в метаноле (1), в воде в отсутствие (2) и в присутствии (3) КБ7 (4×10^{-4} моль/л).

В настоящей работе приведены результаты исследования фотоники 3,3'-диэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианина в метаноле и воде, полученные как при прямом импульсном лазерном возбуждении, так и при сенсibilизированном возбуждении путем триплет-триплетного переноса энергии, а также данные по влиянию кукурбит[7]ури-ла на фотопроецессы красителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали катионный краситель 3,3'-диэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианин (Kp^+), имеющий в качестве противоиона *n*-толуолсульфонат, синтезированный в ЦФ РАН ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН по методике аналогично [16] и кукурбит[7]урил (КБ7) фирмы Aldrich. В качестве фотосенсibilизаторов применяли антрацен и 9-антраценкарбоную кислоту (для водных растворов), Aldrich.



Измерение разностных спектров триплет-триплетного (Т-Т) поглощения и поглощения фотоизомера красителя, а также кинетики дезактивации триплетного состояния и перехода *цис*-изомера красителя в *транс*-изомер проводили на установке импульсного лазерного фотолиза [17]. Растворы красителя облучали импульсами лазера на иттрий-алюминий гранате ($\text{Nd} : \text{YAG}$, "Solar",

$\lambda = 532$ нм) с длительностью импульса 10 нс и энергией до 150 мДж. Облучение сенсibilизатора проводили лазерными импульсами при $\lambda = 355$ нм (энергия до 70 мДж). Измерение спектра замедленной флуоресценции проводили при отключенном зондирующем источнике света. Удаление кислорода воздуха достигали путем продувки раствора газообразным аргоном. Спектры основного поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. В качестве растворителя использовали метанол (Aldrich) и воду, очищенную с помощью системы Direct-Q3 Millipore. Концентрации реагентов: $[\text{Kp}^+] = (0.2-3) \times 10^{-5}$ моль/л; $[\text{КБ7}] = (0.4-5) \times 10^{-4}$ моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поглощение и флуоресценция

Известно, что тиакробоцианиновые красители, не имеющие заместителя в полиметиновой цепи, находятся в растворе в виде *транс*-изомеров [4–6, 11, 12]. На рис. 1 приведены спектры поглощения Kp^+ в метаноле и в воде (спектры 1, 2). Спектр Kp^+ в метаноле с максимумом при 563 нм отвечает поглощению мономеров красителя. Спектр Kp^+ в воде характеризуется двумя максимумами при 560 и 516 нм, относящимися к поглощению мономеров и димеров красителя, соответственно. Добавление КБ7 к раствору Kp^+ в воде приводит к спектральным изменениям, проявляющимся, во-первых, в уменьшении поглощения димеров и росте поглощения мономеров и, во-вторых, в батохромном сдвиге максимумов поглощения на 10 и 5 нм соответственно (рис. 1, спектр 3). Наблюдаемые изменения в спектре поглощения указывают на образование комплексов между Kp^+ и КБ7, как это было показано для 3,3'-диэтил-5,5'-дихлор-9-этилтиакарбоцианина [18, 19]. Образование комплекса подтверждается люминесцентными измерениями. На рис. 2 приведены спектры флуоресценции водного раствора Kp^+ , измеренные в отсутствие и в присутствии КБ7, из которых следует батохромный сдвиг максимума флуоресценции на 4 нм и увеличение интенсивности флуоресценции в 1.9 раза в присутствии КБ7 для мономеров красителя.

Импульсное фотовозбуждение

При импульсном лазерном облучении бескислорожденных растворов Kp^+ в метаноле и воде наблюдали кратковременные обратимые изменения в спектре поглощения красителя. На рис. 3 приведены разностные спектры поглощения растворов Kp^+ , измеренные к различным моментам времени после лазерного облучения.

Разностные спектры поглощения характеризуются положительными и отрицательными максимумами. Положительные максимумы (рис. 3а) при 50–510 и 540–545 нм относятся к поглощению *цис*-изомера, образующегося из исходной *транс*-формы красителя. Вывод об образовании *цис*-изомера следует из сходства приведенных результатов с ранее полученными данными для тиакарбоцианинов [2, 6, 8, 9]. Положительные максимумы при 600–620 нм в метаноле относятся к Т-Т поглощению мономеров Kp^+ . Широкая бесструктурная длинноволновая полоса ($\lambda > 590$ нм) в водном растворе (рис. 3б) обусловлена суммарным Т-Т поглощением димеров и мономеров Kp^+ , находящихся в равновесии. Бесструктурную длинноволновую полосу ранее наблюдали для димеров сульфопроизводных тиакарбоцианинов в воде при лазерном возбуждении [13]. Т-Т поглощение исчезает при впуске воздуха в обескислороженный раствор в результате тушения Т-состояния красителя кислородом. Отрицательные максимумы при 520 и 570 нм в метаноле (рис. 3а) являются характерными для спектров выцветания Kp^+ и обусловлены различием в коэффициентах экстинкции *транс*- и *цис*-изомеров, а также молекул Kp^+ в Т-состоянии, тогда как в водном растворе (рис. 3б) отрицательный максимум при 520 обусловлен обеднением основного уровня димеров Kp^+ . При лазерном возбуждении было обнаружено поглощение в области 420–480 нм. Полосу при 470 нм можно отнести к суммарному поглощению *цис*-изомера и полуокисленной формы красителя (дикатион-радикал, $\text{Kp}^{2+\cdot}$). Образование $\text{Kp}^{2+\cdot}$ подтверждается сокращением времени жизни в присутствии донора электрона – аскорбиновой кислоты, восстанавливающей $\text{Kp}^{2+\cdot}$ до исходного красителя Kp^+ . Наряду с $\text{Kp}^{2+\cdot}$ можно было ожидать образование полувосстановленной формы (нейтральный радикал, Kp^\cdot). Радикалы $\text{Kp}^{2+\cdot}$ и Kp^\cdot могут образоваться в результате переноса электрона между двумя триплетными молекулами красителя, а также при взаимодействии триплетной молекулы Kp^+ с невозбужденным красителем.

Лазерное возбуждение обескислороженного водного раствора Kp^+ в присутствии КБ7 сопровождается изменениями в разностном спектре поглощения (рис. 3в), проявляющимися в увеличении отрицательного поглощения при 520 нм и появлении положительных максимумов при 650 и 470 нм. Максимумы обусловлены Т-Т поглощением и поглощением $\text{Kp}^{2+\cdot}$ в комплексе Kp^+ с КБ7. Максимум при 650 нм отвечает в основном Т-Т поглощению димеров Kp^+ в комплексе с КБ7. Возникновение широкой длинноволновой полосы Т-Т с максимумом при 650 нм было зарегистрировано в [15] для димеров 3,3'-диэтилтиакар-

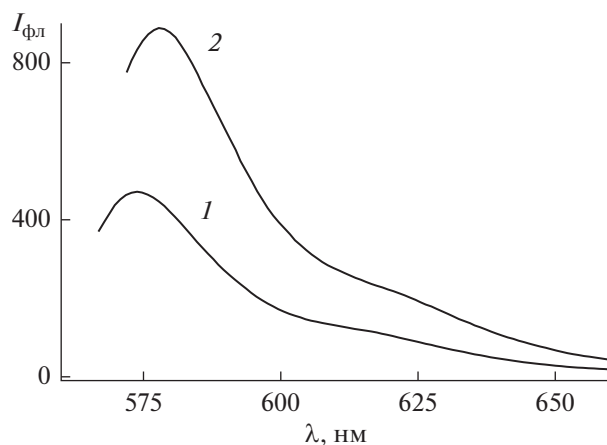


Рис. 2. Спектры флуоресценции водного раствора Kp^+ (1.9×10^{-6} моль/л) в отсутствие (1) и в присутствии (2) КБ7 (4×10^{-5} моль/л). $\lambda_{\text{возб}} = 550$ нм.

боцианина в комплексе с кукурбит[8]урилом. Увеличение выцветания при 520 нм в разностном спектре Kp^+ в присутствии КБ7 по сравнению с выцветанием свободного красителя (рис. 3б) указывает на более эффективно протекающую интеркомбинационную конверсию в Т-состояние димеров Kp^+ в комплексе с КБ7 по сравнению со свободным красителем. Поглощение *цис*-изомера маскируется выцветанием димера красителя. Кинетические измерения показали увеличение времени жизни Т-состояния димеров, мономеров и катион-радикалов красителя в комплексе.

В работе были также выполнены спектрально-кинетические измерения при сенсibilизированном лазерном возбуждении Kp^+ в воде в присутствии КБ7, используя в качестве сенсibilизатора 9-антраценкарбоновую кислоту. Необходимо отметить, что Kp^+ образует комплекс с антраценкарбоновой кислотой, для которого характерна низкая фотоустойчивость. Добавление кукурбит[7]урила в раствор приводит к образованию фотоустойчивого комплекса Kp^+ с КБ7, что препятствует взаимодействию Kp^+ с антраценкарбоновой кислотой. Лазерное возбуждение антраценкарбоновой кислоты в присутствии Kp^+ и КБ7 приводит к заселению триплетного уровня сенсibilизатора с последующим переносом энергии на молекулу Kp^+ . Положение триплетного уровня сенсibilизатора $E_T = 14706 \text{ см}^{-1}$ [20], положение триплетного уровня красителя $E_T^{\text{Kp}} = 13514 \text{ см}^{-1}$ определили из спектра фосфоресценции Kp^+ в ацетонитриле при 77 К. Следствием Т-Т переноса энергии явилось образование триплетных молекул и катион-радикала красителя (рис. 3г), поглощающих при 640 и 480 нм соответственно. Поглощение при $\lambda > 680$ нм и $\lambda < 460$ нм обусловлено поглощением продуктов

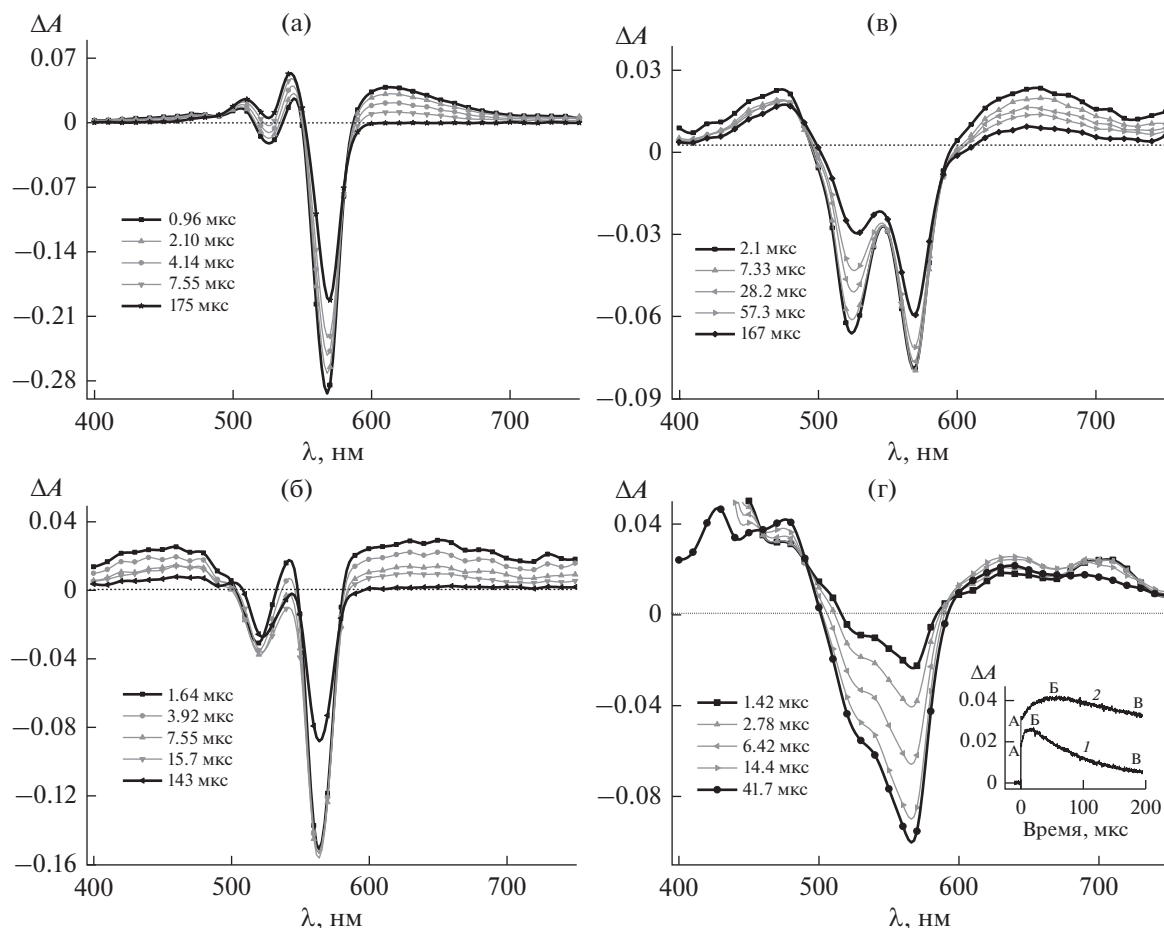


Рис. 3. Разностные спектры поглощения Kp^+ (1.8×10^{-5} моль/л) в обескислороженных метаноле (а) и воде в отсутствие (б) и в присутствии (в) КБ7 при прямом (в) и сенсбилизированном (г) возбуждении, измеренные через различные промежутки времени после лазерного импульса. Вставка – кинетические кривые образования и гибели триплетного состояния и катион-радикала красителя в комплексе с КБ7 (4×10^{-4} моль/л) при сенсбилизированном возбуждении.

фотовозбуждения антраценкарбоновой кислоты [21]. На вставке рис. 3г приведены кинетические кривые образования и гибели Т-состояния и катион-радикала Kp^+ в комплексе с КБ7. Участок АБ (кривая 1) – заселение Т-уровня Kp^+ в комплексе с КБ7 при Т-Т переносе энергии, участок БВ – дезактивация триплетного состояния Kp^+ . Участок АБ (кривая 2) – образование $\text{Kp}^{2+\cdot}$, участок БВ – кинетика исчезновения $\text{Kp}^{2+\cdot}$. Из вставки рис. 3г следует, что время достижения максимальной концентрации катион-радикала (60 мкс) превышает время достижения максимальной концентрации Kp^+ в триплетном состоянии (15 мкс). Наблюдаемый временной сдвиг (18 мкс) обусловлен меньшей скоростью гибели катион-радикала по сравнению со скоростью дезактивации Т-состояния Kp^+ .

Результатом Т-Т переноса явилось также обнаружение замедленной флуоресценции мономеров и димеров Kp^+ в комплексе с КБ7, как

следствие заселения возбужденного уровня красителя при обратном интеркомбинационном переходе $\text{T} \rightarrow \text{S}_1^*$. На рис. 4 приведен спектр замедленной флуоресценции, характеризующийся двумя максимумами, расположенными при 590 и 630 нм и соответствующими мономерам и димерам Kp^+ в комплексах с КБ7.

Отнесение максимума в спектре замедленной флуоресценции при 630 нм к димерам Kp^+ в комплексе следует из спектров обычной (быстрой) флуоресценции и возбуждения флуоресценции в обескислороженных растворах (рис. 5). Из рис. 5а следует, что при возбуждении флуоресценции в полосе поглощения димеров Kp^+ в комплексе с КБ7 (525 нм) в спектре обычной флуоресценции происходит увеличение интенсивности в области > 600 нм по сравнению со спектром флуоресценции, полученным при возбуждении в полосе поглощения мономеров Kp^+ (560 нм). Кроме того,

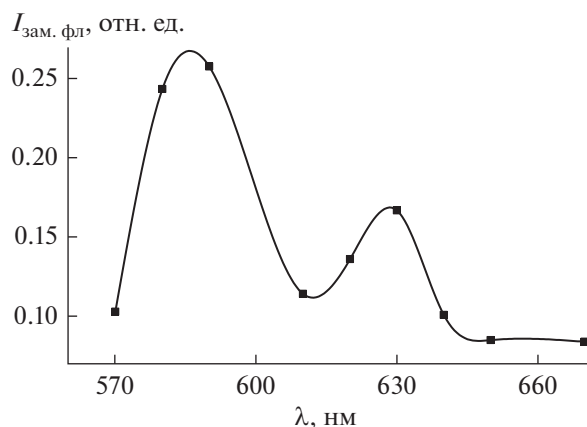


Рис. 4. Спектр замедленной флуоресценции Kp^+ в комплексах с КБ7 в обескислороженном водном растворе, измеренный при сенсibilизированном возбуждении красителя через 10 мкс после лазерного импульса.

при измерении спектров возбуждения флуоресценции и регистрации флуоресценции при 630 нм наблюдали увеличение интенсивности флуоресценции при 530 нм, соответствует поглощению димеров Kp^+ в комплексе с КБ7 (рис. 1). Время жизни замедленной флуоресценции составляет 15 и 18 мкс для димеров и мономеров красителя в комплексе с КБ7.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Краситель 3,3'-диэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианин (Kp^+) проявляет способность к *транс-цис* изомеризации и интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние в метаноле и воде.

2. Kp^+ в воде обнаруживает склонность к димеризации, при этом димеры Kp^+ способны к переходу в триплетное состояние.

3. Димеры красителя в комплексе с КБ7 характеризуются увеличением эффективности интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние.

4. Мономеры и димеры красителя в комплексах с КБ7 проявляют способность к замедленной флуоресценции при сенсibilизированном заселении триплетного уровня красителя.

5. Наличие замедленной флуоресценции указывает на возможность процесса обратной ($T \rightarrow S^*$) интеркомбинационной конверсии.

6. При сенсibilизированном возбуждении триплетное состояние может выступать в качестве промежуточного продукта на пути *транс-цис* фотоизомеризации.

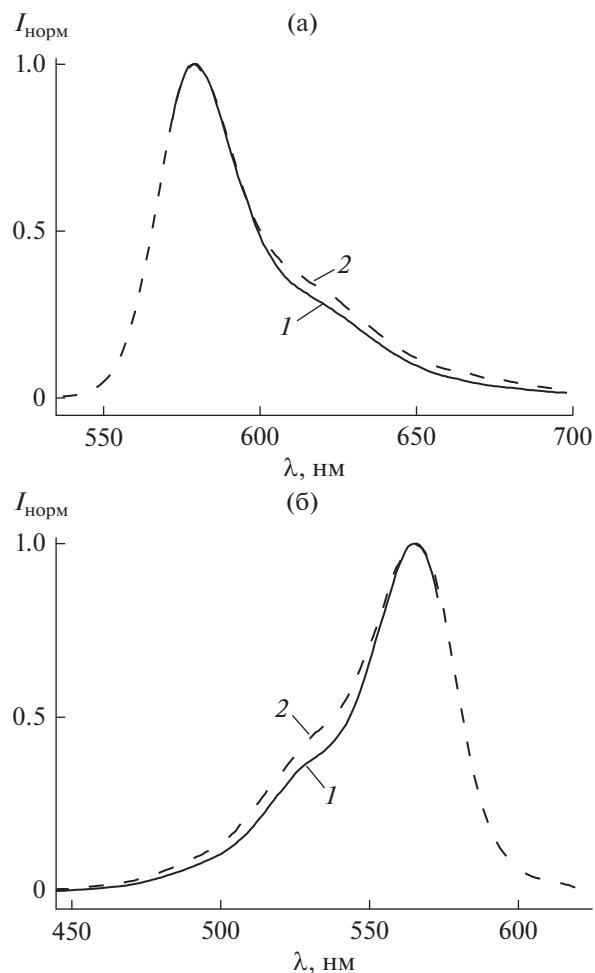


Рис. 5. Нормированные спектры флуоресценции (а) и возбуждения флуоресценции (б) обескислороженного раствора Kp^+ (2.2×10^{-6} моль/л) в присутствии КБ7 (4×10^{-5} моль/л). (а) $\lambda_{ex} = 560$ нм (1) и $\lambda_{ex} = 525$ нм (2); (б) $\lambda_{em} = 580$ нм (1) и $\lambda_{em} = 630$ нм (2).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00183) в части проведения измерений методом лазерно-кинетической спектроскопии и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части синтеза и проведения спектрально-люминесцентных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чибисов А.К. // Журн. эксперим. и теорет. химии. 1966. Т. 2. № 6. С. 825.
2. Лифанов Ю.И., Кузьмин В.А., Карякин А.В., Чибисов А.К., Левкоев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 4. С. 1933.

3. *Лифанов Ю.И., Кузьмин В.А., Чибисов А.К., Левкоев И.И., Карякин А.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20. № 2. С. 221.
4. *Колесников А.М., Михайленко Ф.А.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. Вып. 3. С. 466.
5. *Ponterini G., Momicchioli F.* // Chem. Phys. 1991. V. 151. № 1. P. 111.
6. *Tyutyulkov N., Fabian J., Mehlhorn A., Dietz F., Tadjer A.* Polymethine Dyes, Sofia: St. Kliment Ohridski Univ. Press, 1991.
7. *Чибисов А.К., Захарова Г.В.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1995. Т. 40. № 6. С. 1.
8. *Khimenko V.N., Chibisov A.K., Görner H.* // J. Phys. Chem., A. 1997. V. 101. № 39. P. 7304.
9. *Шведов С.В., Чибисов А.К.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2000. Т. 45. № 6. С. 35.
10. *Chibisov A.K., Shvedov S.V., Görner H.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2001. V. 141. № 1. P. 39.
11. *Görner H., Chibisov A.K.* // CRC Handbook Organic Photochemistry & Photobiology, 2nd Edition. 2004. P. 36-1.
12. *Pronkin P., Tatikolov A.* // Sci – Open Access Journal. 2019. V. 1. № 1. P. 19.
<https://doi.org/10.3390/sci1010019>
13. *Чибисов А.К.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 3. С. 451.
14. *Давыдов А.С.* Теория твердого тела. М.: Наука, 1978.
15. *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.
16. *Лазукина Л.А., Мушкало И.Л., Неплюев В.М., Кухар В.П.* // Журн. орг. хим. 1983. Т. 19. № 11. С. 2417.
17. *Захарова Г.В., Авакян В.Г., Маркелов В.П. и др.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 451.
18. *Захарова Г.В., Жижимов Д.А., Авакян В.Г., Сазонов С.К., Громов С.П., Чибисов А.К.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 2. С. 104.
19. *Zakharova G.V., Zhizhimov D.A., Sazonov S.K., Avakyan V.G., Gromov S.P., Görner H., Chibisov A.K.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2015. V. 302. P. 69.
20. *Rao M., Kanagaraj K., Fan C., Ji J., Xiao C., Wei X., Wu W., Yang C.* // Org. Lett. 2018. V. 20. № 6. P. 1680.
21. *Williams S.L., Kirkpatrick I., Worrall D.R.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. V. 9. № 7. P. 937.