

УДК 535.373+541.572.53

ДОЛГОЖИВУЩАЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА В КОМПЛЕКСАХ “АРЕН–БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИН–УГЛЕВОДОРОД”

© 2021 г. В. Б. Назаров^{а, *}, В. Г. Авакян^{б, **}, М. В. Алфимов^{б, с}^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия^бЦентр фотохимии РАН, ФГУ ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”, ул. Новаторов, 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия^сФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт” (Государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141700 Россия

*E-mail: vnazarov@icp.ac.ru

**E-mail: avak@photonics.ru

Поступила в редакцию 15.09.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 05.11.2020 г.

Изучена фосфоресценция при комнатной температуре (ФКТ) аренов нафталина-d8 и фенантрена в комплексах с β -циклодекстрином (β ЦД) в присутствии третьего компонента *трет*-бутилбензола или *пара-трет*-бутилтолуола, обеспечивающих появление долгоживущей ФКТ аренов. Время жизни τ_{ph} ФКТ нафталина-d8 в комплексах нафталин-d8- β ЦД-*трет*-бутилбензол и нафталин-d8- β ЦД-*пара-трет*-бутилтолуол составляет 14 с и 4.8 с соответственно, в присутствии кислорода и увеличивается до 16.4 с и 6.6 с после его удаления. Константы скорости тушения кислородом фосфоресценции в этих комплексах составляют 34.4 и 76 М⁻¹ с⁻¹, соответственно, что указывает на высокую степень изоляции нафталина-d8 от кислорода в супрамолекулярной системе на основе β ЦД. Для фенантрена в комплексе фенантрен – β ЦД – *трет*-бутилбензол в присутствии кислорода максимальное значение τ_{ph} ФКТ составило 2.4 с. Кривая затухания ФКТ арена в присутствии кислорода всегда является суперпозицией двух экспонент, что является общим свойством таких трехкомпонентных комплексов и свидетельствует о наличии двух типов фосфоресцирующих комплексов, предположительные структуры которых рассчитаны методами квантовой химии. Механизм тушения кислородом ФКТ арена обсуждается с привлечением данных по структуре комплексов, рассчитанных методами квантовой химии.

Ключевые слова: супрамолекулярный комплекс, циклодекстрин, время жизни фосфоресценции, фосфоресценция при комнатной температуре, нафталин-d8, фенантрен, изоляция арена от кислорода, квантово-химические расчеты, методы PM3 и PM6-DH+

DOI: 10.31857/S0023119321020091

ВВЕДЕНИЕ

Явление фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ) привлекает интерес исследователей, о чем свидетельствуют последние публикации на эту тему [1–4]. Это явление может использоваться в фотовольтаике [5], органических светодиодах [6] и хемосенсорах [7, 8]. Особый интерес в этой области представляют образующиеся за счет самосборки ароматические супрамолекулярные системы типа гость–хозяин, которые обладают ФКТ в присутствии кислорода, являющегося основным тушителем фосфоресценции. Впервые ФКТ с временами жизни до 3 с в присутствии кислорода наблюдали в аренах (А), заклю-

ченных в кристаллический β ЦД или в составе комплекса А- β ЦД-циклогексан [9]. Наиболее успешно задача получения долгоживущей ФКТ в присутствии кислорода была решена в супрамолекулярных комплексах нафталин-d8 (Н)- β ЦД-адамantan [10] и Н- β ЦД-производные адамантана [11], причем максимальное время жизни $\tau_{ph} = 11.9$ с при 20°C принадлежало комплексу с добавленным диадантаном.

Время жизни фосфоресценции арена определяется зависимостью:

$$\tau_{ph} = 1/(k_{ph} + k_{nr} + k_q[O_2]), \quad (1)$$

где k_{ph} , k_{nr} и k_q – константы скоростей излучательного перехода, безызлучательного процесса и ту-

шения кислородом соответственно. Максимальное время жизни фосфоресценции **A** соответствует минимальным значениям k_{nr} и k_q , что достигается, например, в жестких стеклообразных растворах арена при 77 К, в которых подавлена диффузия кислорода.

Для количественного сравнения долгоживущей ФКТ **A** в различных комплексах необходимо знать все составляющие уравнения (1). Используя его, ранее [9] для вычисления константы k_q была получена формула $k_q = (1/\tau_{+O_2} - 1/\tau_{-O_2})/[O_2]$, где τ_{+O_2} и τ_{-O_2} – время жизни фосфоресценции в присутствии кислорода и после его удаления, соответственно, и $[O_2] = 2.9 \times 10^{-4}$ – концентрация в кислороде в водной суспензии комплекса при комнатной температуре [12]. Для вычисления константы k_{nr} мы использовали формулу $k_{nr} = 1/\tau_{-O_2} - 1/\tau_{77}$, полагая, что τ_{-O_2} принадлежит комплексу с удаленным кислородом и $\tau_{77} = 1/k_{ph}$. Поскольку максимальное время жизни фосфоресценции арена $\tau_{77} = 25.1$ с наблюдали для замороженного до 77 К комплекса **H**– β ЦД–циклогексан [13], это значение было использовано для расчета констант k_{nr} . Важно отметить, что системы, изученные в [9–11], не содержат тяжелого атома. Это свидетельствует о том, что в них величина спин-орбитального взаимодействия вполне достаточна для обеспечения эффективной интеркомбинационной конверсии возбуждения с синглетного уровня S_1 **A** на его триплетный уровень T_1 , с которого затем происходит излучение.

Ранее механизм тушения кислородом ФКТ арена в [9–11] не рассматривался. На основании квантово-химических расчетов был сделан вывод, что адамантан и его производные, кроме создания жесткого окружения вокруг **H**, снижавшего константу скорости безызлучательных процессов k_{nr} , играли в этих комплексах еще роль “пробок”, которые изолировали **H** в полости димера β ЦД от контакта с кислородом.

Целью данной работы было создание на основе комплекса **H**– β ЦД–третье соединение (**M**) супрамолекулярной системы, обладающей максимальным временем жизни ФКТ **H** в присутствии кислорода. В качестве **M** были изучены *трет*-бутилбензол (тББ), *пара-трет*-бутилтолуол (тБТ). Предполагалось, что *трет*-бутильный заместитель в этих соединениях, аналогично адамантану [10] или диадамантилу [11], создаст плотное окружение вокруг **H** в полости β ЦД и благодаря большому объему будет препятствовать проникновению кислорода внутрь полости, затрудняя тушение, что позволит наблюдать долгоживущую ФКТ **H** в присутствии O_2 . Ранее такой эффект *трет*-бутильного заместителя был обнаружен у 4'-*трет*-бутилацетофенона (тБА), использованного в качестве **M** при исследовании процесса Т-Т переноса

возбуждения в супрамолекулярном комплексе **H**– β ЦД–тБА [14]. Тогда наличие ФКТ **H** с $\tau_{ph} = 4.7$ с в присутствии O_2 явилось доказательством внутрикомплексного Т-Т переноса энергии. Выбор дейтерированного нафталина позволил исследовать в широких пределах время жизни ФКТ **H** в его супрамолекулярных комплексах разной структуры с β ЦД. Механизм тушения кислородом ФКТ арена обсуждается с привлечением данных по структуре комплексов, рассчитанных методами квантовой химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества и образцы. Нафталин-d8 (**H**) (“Изотоп”) очищали возгонкой. Для приготовления комплексов использовали дважды дистиллированную воду, без дополнительной очистки β ЦД (“Aeros organics”), *трет*-бутилбензол (тББ), *пара-трет*-бутилтолуол (тБТ), фенантрен (**Ф**) (“Реахим” марки ХЧ). Комплекс **H**@ β ЦД готовили путем добавления β ЦД к разбавленному вдвое насыщенному водному раствору **H**. После добавления к получившемуся **H**@ β ЦД тББ или тБТ кювету с образцом помещали на 1 ч в термостат при 50°C с одновременным ультразвуковым облучением. Полученные образцы представляли собой водную суспензию агрегатов трехкомпонентных комплексов, но время седиментации агрегатов всегда на порядки превышало измеряемые времена жизни ФКТ. Концентрации β ЦД, тББ и тБТ в образцах составляли 10^{-2} М и концентрация нафталина-d8 10^{-4} М и фенантрена 5×10^{-5} М. Для удаления растворенного кислорода в образец добавляли сульфит натрия.

Измерения. Время жизни ФКТ измерялось на модернизированной экспериментальной установке [13]. Возбуждение фосфоресценции осуществляли импульсом света ксеноновой лампы ИСК-25 через светофильтры в области $\lambda \geq 280$ нм, где свет поглощает только нафталин-d8, а синглет-синглетное поглощение тББ и тБТ отсутствует. Для увеличения чувствительности установки на ФЭУ поступал свет интегральной фосфоресценции нафталина-d8. Существующее светорассеяние в образцах, как показал предыдущий экспериментальный опыт [9–11, 13, 14], позволяет делать воспроизводимые измерения кривых затухания ФКТ для определения времени жизни фосфоресценции и спектров ФКТ. Процедура разложения кривой затухания ФКТ на составляющие и подтверждение, что они являются экспонентами, состояла в следующем. В полулогарифмической анаморфозе кривой затухания ФКТ, где линейным остается время, выделенный участок второй половиной по времени (для комплекса с **H** это 30–60 с) с высокой точностью аппроксимируется прямой линией, в уравнении которой обратная

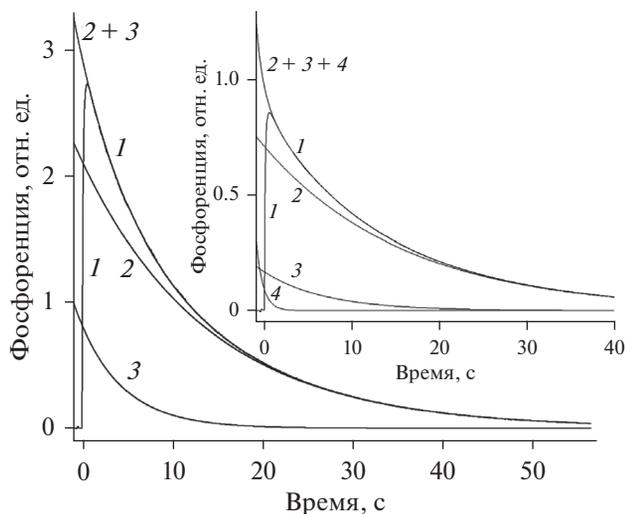


Рис. 1. Экспериментальная кривая затухания ФКТ **H** в присутствии кислорода в комплексе **H**– β ЦД–тББ **1** и представление ее суммой расчетных экспонент **2** и **3**. На вставке – экспериментальная кривая затухания ФКТ **H** в том же комплексе в отсутствие кислорода **1** и представление ее суммой расчетных экспонент **2**, **3** и **4**.

величина коэффициента при времени дает время жизни долгоживущей составляющей (экспоненты) кривой затухания ФКТ. Обратное преобразование (антилогарифм) этой зависимости позволяет получить расчетную форму этой экспоненты. После вычитания ее из исходной кривой затухания получается новая кривая затухания, с которой повторяется вышеописанная процедура для получения времени жизни короткоживущей составляющей исходной кривой затухания и расчетной формы соответствующей экспоненты. По этой же схеме находится и третья короткоживущая экспонента, если сумма первых двух не совпадает с исходной кривой затухания. Погрешность полученных времен жизни ФКТ не превышала 5%. Нормированные величины амплитуд этих экспонент получаются делением их значений на сумму экспонент для времени $t = 0$, которое соответствует началу роста ФКТ после импульса возбуждения. Стационарные спектры фосфоресценции измерены на модернизированном спектрофлуориметре Элюмин-2М при возбуждении светодиодом UVTOP280 (Sensor Electronic Technology) с максимумом излучения на 288 нм. Прибор прокалиброван по линиям ртутной лампы. Все измерения выполнены при температуре 21°C.

Квантово-химические расчеты. Геометрия многокомпонентных комплексов нафталина и фенантрена с β -циклодекстрином, тББ и тБТ была рассчитана с полной оптимизацией геометрии с использованием полуэмпирического метода PM3, параметризованного для получения разумных значений теплоты образования (ΔH_f), дающим значе-

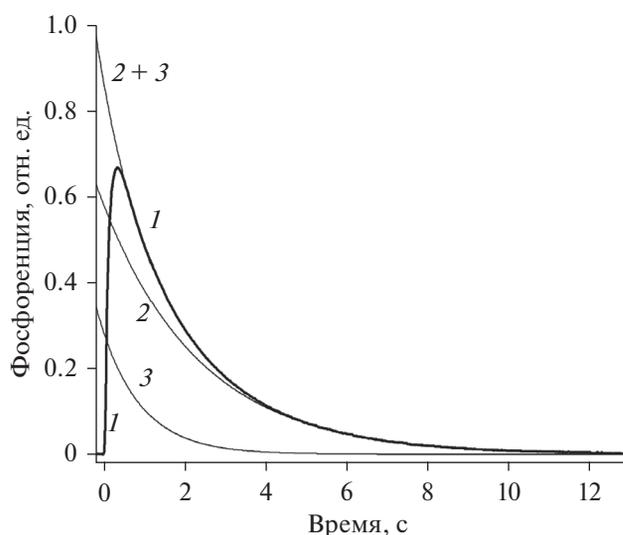


Рис. 2. Экспериментальная кривая затухания ФКТ фенантрена в присутствии кислорода в комплексе **Ph**– β ЦД–тББ **1** и представление ее суммой расчетных экспонент **2** и **3**.

ния геометрических параметров комплексов β ЦД наиболее близких к данным Кембриджского банка структурных данных [15]. Затем новые значения ΔH_f для оптимизированных методом PM3 структур были рассчитаны методом PM6-DH+ с учетом вклада энергии Ван-дер-Ваальсового взаимодействия и водородной связи в общую энергию комплексообразования. Все расчеты проведены по программе OpenMорас 2016 [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые затухания и спектры ФКТ. Ранее в [9] было обнаружено, что затухание ФКТ арена в трехкомпонентных комплексах арен– β ЦД–**M**, где **M** – углеводород с насыщенными связями, имеет две составляющие, одна из которых является экспонентой, а форма другой тогда не была определена. В настоящей работе мы уделили особое внимание анализу кривых затухания ФКТ. На рис. 1 показаны такие кривые для **H** в комплексе **H**– β ЦД–тББ в присутствии кислорода после импульсного возбуждения. Такой же характер затухания ФКТ фенантрена проявляется в комплексе **Ph**– β ЦД–тББ на рис. 2.

В обоих случаях в присутствии кислорода нормированный по амплитуде сигнал **I** затухания ФКТ арена хорошо представляется суммой двух экспонент:

$$I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (2)$$

На рис. 1 и 2 видно, что сигнал **I** затухания ФКТ аренов точно совпадает с суммой двух экспонент **2** и **3**, обладающих разными временами

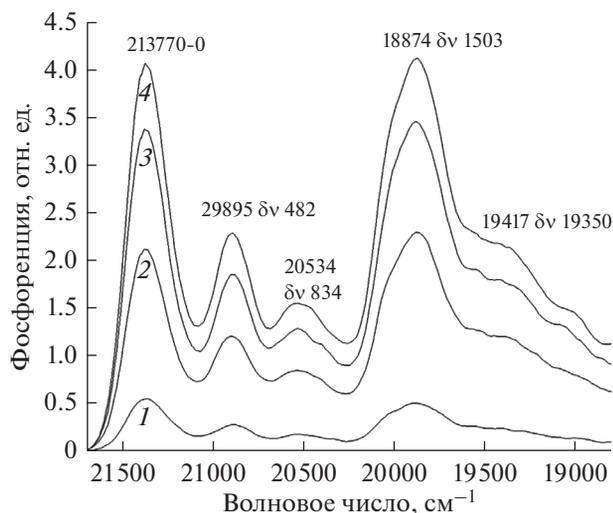


Рис. 3. Спектры ФКТ нафталина-d8 в комплексах Н-βЦД-тБТ (1, 2) и Н-βЦД-тББ (3, 4) в присутствии кислорода (1, 3) и после его удаления (2, 4).

жизни и амплитудами, но всегда по амплитуде преобладает фосфоресценция с большим временем жизни. Анализ всех кривых затухания ФКТ аренов в присутствии кислорода показал, что они всегда состоят из двух экспонент, что является общим свойством трехкомпонентных комплексов аренов-βЦД-М. Однако, после удаления кислорода к двум экспонентам затухания ФКТ добавляется третья (см. вставку на рис. 1). Причины возникновения такой кинетики в затухании ФКТ рассмотрены в другом разделе.

Для доказательства того, что кривые затухания ФКТ на рис. 1 и 2 принадлежат нафталину-d₈ и фенантрону, на рис. 3 и 4 приведены измеренные спектры ФКТ комплексов с участием этих аренов.

Сравнение наблюдаемого спектра на рис. 3 с данными [17], однозначно указывает на его принадлежность к ФКТ Н. Спектр на рис. 4 совпадает с ранее зарегистрированным спектром ФКТ фенантрона для системы Ф-βЦД-адамantan [11], в котором принадлежность наблюдаемых вибронных линий к колебательным переходам молекулы Ф не была приведена. Сравнение частот наблюдаемых вибронных линий при 411, 796 и 1608 см⁻¹ на рис. 4 с частотами нормальных колебаний фенантрона [18, 19] позволяет отнести их к колебаниям ν₂₂(a₁), ν₃₈(b₁) и ν₇(a₁) Ф соответственно.

На рис. 3 видно, что сигнал ФКТ в спектре 3 для комплекса с тББ в присутствии кислорода превышает аналогичный сигнал для комплекса с тБТ в спектре 1, что может свидетельствовать о более высокой способности тББ к изоляции возбужденной молекулы Н от кислорода. Поэтому удаление кислорода сильнее влияет на увеличе-

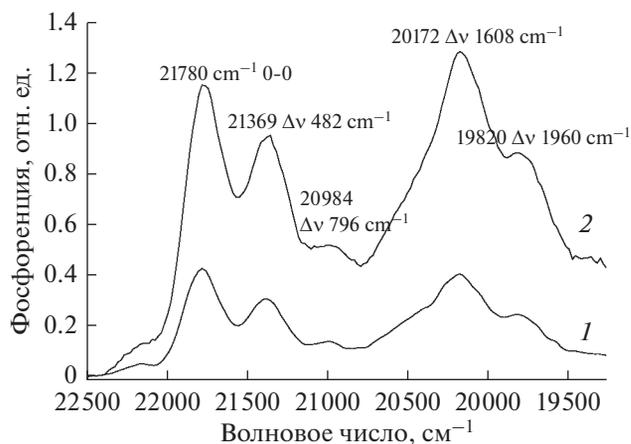


Рис. 4. Спектр ФКТ фенантрона в комплексах Ф-βЦД-тББ в присутствии кислорода (1) и после его удаления (2).

ние сигнала ФКТ в комплексе с тБТ (спектр 2), чем в комплексе с тББ (спектр 4).

Влияние кислорода на характеристики ФКТ. В табл. 1 приведены характеристики ФКТ исследованных нами комплексов и взятых для сравнения из литературных источников.

Из представленных данных следует, что удаление кислорода всегда приводит к увеличению времени жизни ФКТ. Для долгоживущей составляющей ФКТ ее тушение в большей степени вызвано безызлучательной деактивацией, чем воздействием кислорода. Особенно это относится к комплексу Н-βЦД-тББ. Следует отметить, что в этом комплексе получено максимальное для таких систем время жизни ФКТ Н в присутствии кислорода 14 с (см. на рис. 1 кривая 3). Комплексы включения Н в βЦД с добавленными тББ и тБТ по характеристикам ФКТ сопоставимы и даже превосходят комплексы с адамantanом и его производными. Наличие биэкспоненциальной формы кривых свидетельствует о том, что одновременно протекают два процесса: быстро и медленно затухающая фосфоресценция. Обычно кислород является основным тушителем фосфоресценции, но в изучаемых нами комплексах его влияние на ФКТ одного порядка с безызлучательным процессом. Чтобы выяснить, как влияет присутствие кислорода на характер кривых затухания ФКТ, в водную суспензию агрегатов был добавлен сульфит натрия для связывания кислорода. Сравнение кривых на рис. 1 и вставке показало, что биэкспоненциальный характер затухания ФКТ после удаления кислорода в основном сохраняется, т.к. амплитуда третьей экспоненты составляет всего 9% от общей амплитуды кривой затухания ФКТ. Следовательно, наличие двух экспонент в затухании ФКТ не связано с присутствием кислорода в образце. Отсюда следует, что

Таблица 1. Времена жизни τ_1 и τ_2 и нормированные амплитуды I_1 и I_2 расчетных кривых затухания ФКТ **Н** в комплексах **Н**– β ЦД–**М** в присутствии кислорода (+O₂) и в его отсутствие (–O₂); k_q и k_{nr} –константы скорости тушения кислородом и скорости безызлучательного процесса для долгоживущей (а) и короткоживущей (б) составляющих ФКТ **Н**

Соединение М	τ_1 , с	τ_2 , с	τ_1 , с	τ_2 , с	$k_q \cdot [O_2]^*$, с ⁻¹ (а) (б)	k_{nr} , с ⁻¹ (а) (б)
	(I_1) +O ₂	(I_2) +O ₂	(I_1) –O ₂	(I_2) –O ₂		
Трет-бутилбензол	4.8 (0.28)	14 (0.72)	6.6 (0.15) 0.8 (0.09)	16.4 (0.76)	0.01 0.056	0.021 0.11
Пара- трет-бутилтолуол	3.9 (0.33)	11 (0.67)	4.2 (0.27)	14.5 (0.73)	0.022 0.018	0.029 0.05
4'-третбутилацетофенон ^{14**}	–	4.7	–	12.8	0.145	0.038
Адамантан ¹⁰	–	10.3	–	15.5	0.0325	0.025
1,1-Диадамантил ²	–	11.9	–	13.6	0.011	0.034
Диамантан ¹¹	–	9.4	–	14.5	0.0374	0.029
Циклогексан ⁹	–	2.7	–	14.2	0.29	0.03
Трет-бутилбензол в комплексе фенантрен– β ЦД	1 (0.33)	2.4 (0.67)	1.1 (0.45)	2.7 (0.55)	0.046 0.09	0.1 0.15

* $[O_2] = 2.9 \times 10^{-4}$ М.

** Регистрировалась сенсibilизированная ФКТ при возбуждении на 365 нм.

короткоживущая и долгоживущая составляющие кривых затухания ФКТ принадлежат возбужденным молекулам **Н**, которые в составе агрегата находятся в двух различных сайтах (микроструктурах комплексов), отличающихся разным локальным окружением **Н** и характеризующихся поэтому разными константами скорости безызлучательной деактивации k_{nr} (см. табл. 1). С целью поиска таких структур мы предприняли серию квантово-химических расчетов.

Структура комплексов нафталина. Структуру суспензии, образующейся в процессе приготовления образца, можно представить себе в виде неупорядоченного агломерата, состоящего из разных бинарных и многокомпонентных комплексов включения **А** и **М** в β ЦД и “пустых” молекул β ЦД, заполненных водой. Кроме того, в агломератах присутствует окклюдирующая вода, молекулы которой находятся между кавитандами β ЦД. Заведомо аморфный характер агломерата препятствует определению его структуры методом РСА.

Молекула β ЦД по форме напоминает конусообразную корзинку без дна с четырнадцатью вторичными ОН-группами на широком срезе конуса (условно называемом головой – (z)) и семью первичными СН₂ОН-группами на узком срезе конуса (называемом хвост – (x)). В водном растворе молекулы β ЦД образует агрегаты, в основе которых лежат димеры, сочлененные за счет водородных связей между ОН-группами по типу “голова–голова” (z–z), “голова–хвост” (z–x), “хвост–хвост” (x–x). Относительная стабильность димеров сни-

жается в ряду z–z > z–x > x–x [20]. Несмотря на то, что пара x–x наименее выгодна термодинамически, димеры могут образовывать трубки при любом сочетании элементарных пар [20]. Присутствие в растворе двух субстратов **А** и **М**, позволяет также предположить образование смешанных многокомпонентных комплексов стехиометрии 1 : 1 : 2 (а), 1 : 2 : 2 (б) и 1 : 2 : 3 (в), где первая цифра относится к **А**, вторая к **М**, третья к β ЦД. Мы предполагаем, что такие комплексы являются центрами фосфоресценции, находящимися в составе более крупного агрегата.

На рис. 5 показаны рассчитанные структуры типа а, в скобках приведены энергии образования из бинарных комплексов **Н**@ β ЦД и **М**@ β ЦД. Видно, что обе половинки гетеродимерных комплексов связаны между собой по типу z–z, и трет-бутильные группы тББ и тБТ примыкают к нафталину. После предварительного образования бинарных комплексов **Н**@2ЦД и **М**@2ЦД структура а представляет собой следующую стадию агрегации. Но поскольку в ней молекулы **Н** и **М** достаточно свободно размещаются каждая в своей “корзинке”, открытой со стороны узкого входа, **Н** в таком комплексе не является изолированным от диффузии кислорода, а потому не фосфоресцирует. Однако, как указано выше, появление ФКТ возможно в случае включения комплекса а в состав жесткого агрегата. На рис. 6 показаны структуры типа б.

Они построены по аналогии со стабильным комплексом Phe₂·П@2 β ЦД (где Phe – аминокис-

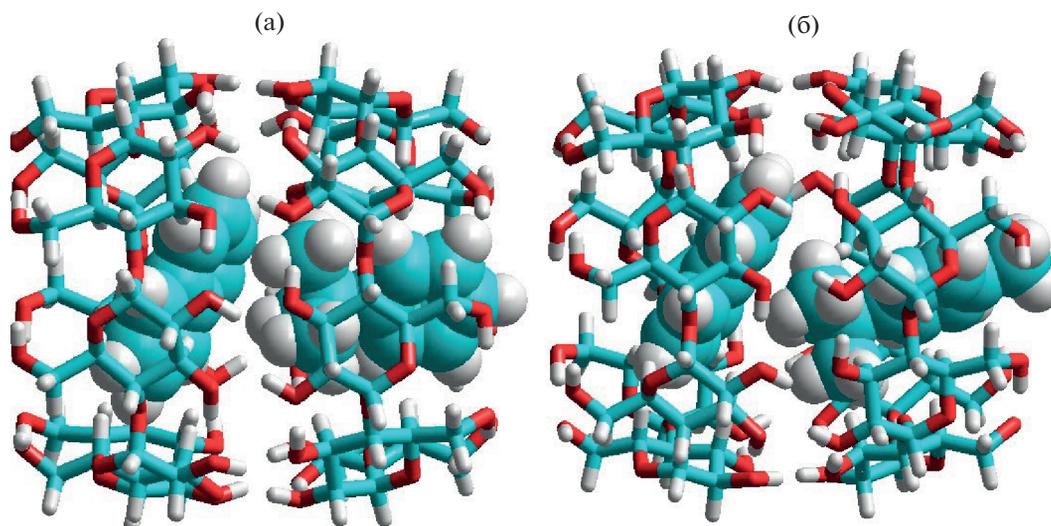


Рис. 5. (а) Структура комплекса *a* тББ@2βЦД@Н, рассчитанного методом PM3/M6-DH+. ($\Delta E_{\text{complex}} -97.6$ ккал/моль) (б) Структура комплекса *a* тБТ@2βЦД@Н, рассчитанного методом PM3/M6-DH+. ($\Delta E_{\text{complex}} -96.3$ ккал/моль).

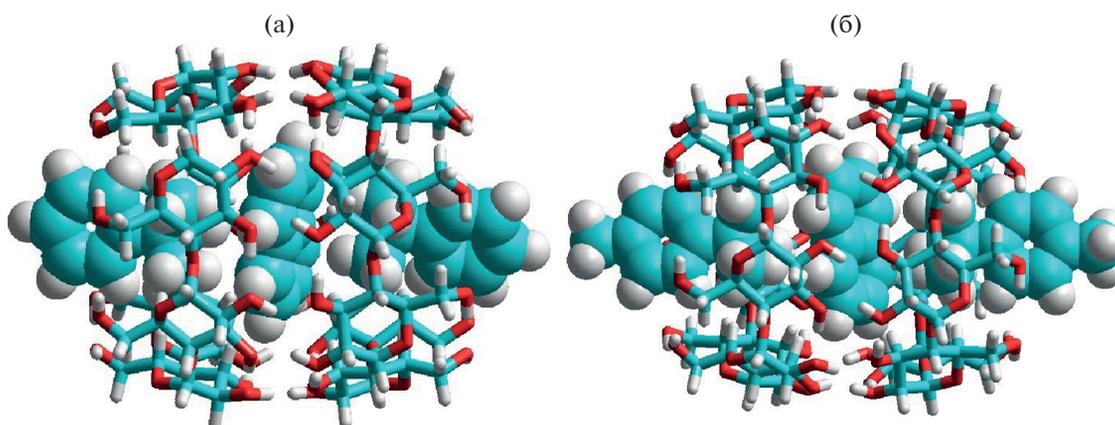


Рис. 6. (а) Структура комплекса *b* 2тББ@2βЦД@Н, рассчитанного методом PM3/M6-DH+. (б) Структура комплекса *b* 2тБТ@2βЦД@Н, рассчитанного методом PM3/M6-DH+.

лота фенилаланин, П – пирен) [21]. Поскольку расстояние между компонентами **Н** и **М**, лимитированное объемом полости димера 2βЦД, минимально, **Н** в таких комплексах наиболее прочно “зажат” между двумя **М**. При этом даже в водном растворе вплоть до температуры 35°C обе “корзинки”, хотя и флуктуируют, но сохраняют прочную связь друг с другом. Мы предполагаем, что комплексы *b* характеризуются минимальной константой k_{nr} и минимальной проницаемостью для молекул O_2 . Поэтому комплексы *b* фосфоресцируют при комнатной температуре и характеризуются более “медленными” экспонентами затухания.

Учитывая способность ЦД к агрегации, а также тот факт, что агрегаты более устойчивы при условии заполнения субстратом полостей βЦД

[22], следующей структурой, предполагаемой к образованию, является гетеротример βЦД типа *v*, показанный на рис. 7.

Видно, что на рис. 5 и 6 “корзинки” ЦД соединены по типу $\alpha-\alpha$, а на рис. 7 сочленение осуществляется по типу $\alpha-\alpha-x$. В структурах на рис. 7 молекула **Н** находится в середине $\alpha-\alpha-x$ тримера βЦД. В комплексах *v* степень “зажатости” молекулы **Н** между *трет*-бутильными группами тББ и тБТ по сравнению с комплексами *b* (рис. 6) слабее, т.к. в комплексах *v* каждый субстрат также находится в “своей” корзинке. Поэтому комплексы *v* характеризуются большими значениями констант k_{nr} , чем *b*. Благодаря прочному сочленению “корзинок” **Н** хорошо изолирован от диффузии кислорода, вследствие чего комплексы *v* так-

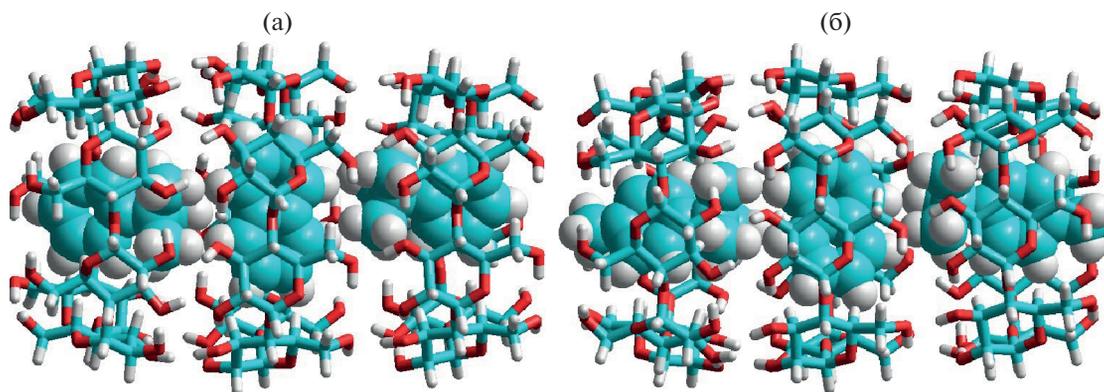


Рис. 7. (а) Структура комплекса ν 2тББ@3βЦД@Н, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+. (б) Структура комплекса ν 2тБТ@3βЦД@Н, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+.

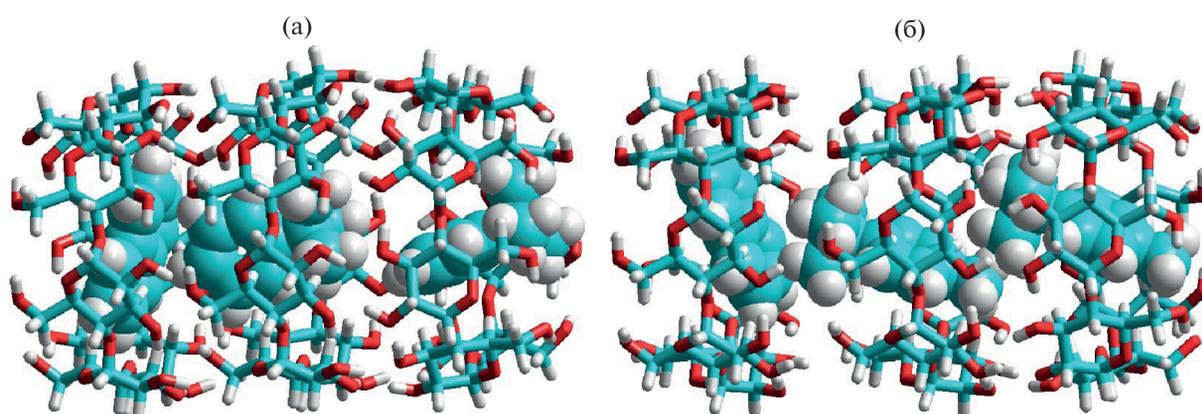


Рис. 8. (а) Структура комплекса ν' 2тББ@3βЦД@Н, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+. (б) Структура комплекса ν' 2тБТ@3βЦД@Н, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+.

же обладают ФКТ, но характеризуются более “быстрыми” экспонентами затухания по сравнению с б.

На рис. 7 видно, что нельзя исключить образования изомерных структур с иным, не центральным, расположением Н. Таких структур, в принципе, может быть две с комплексом Н@βЦД, размещенным либо в левой части, либо в правой стороне на рис. 8.

Энергии образования таких изомеров будут отличаться из-за разной энергетики сочленения βЦД. Однако в любом случае, т. к. Н находится в крайней “корзинке”, открытой с узкой стороны, он будет менее изолирован от обмена со средой, включая возможную диффузию кислорода. На рис. 8 на примере комплекса 2тБТ@3βЦД@Н показаны два таких изомера. Видно, что по степени доступности Н к диффузии кислорода через открытую часть “корзинки” эти комплексы, по-видимому, равноценны гетеродимерам 1 : 1 : 2 типа а (рис. 5). Дополнительная вариативность структур типа ν обусловлена тем, что молекулы М

могут включаться в указанные комплексы, не только примыкая к Н двумя *трет*-бутильными группами, которые обеспечивает ему наиболее плотную упаковку. Но к Н может примыкать также один или оба бензольных цикла тББ или одна или обе метильные группы тБТ. Это замечание относится ко всем рассчитанным комплексам, поэтому здесь для краткости показаны только наиболее энергетически выгодные структуры.

Комплекс с фенантроном. Структура комплексов типа б и ν 2тББ@2βЦД@Ф показана на рис. 9.

Особенность молекулы фенантрена, как и пирена [21], состоит в том, что при его растворении в присутствии βЦД сразу образуется комплекс состава 1 : 2 : 2, причем молекула Ф занимает экваториальную позицию, как показано на рис. 9а, а пустая часть полости заполнена водой. Добавленный тББ вытесняет воду и занимает ее место сразу в двух полостях, давая комплекс типа б. Структура Ф · 2тББ@3βЦД показана на рис. 9б. Кроме двух *трет*-бутильных групп, как и в случае с Н, к фенантрому могут примыкать один или два бензоль-

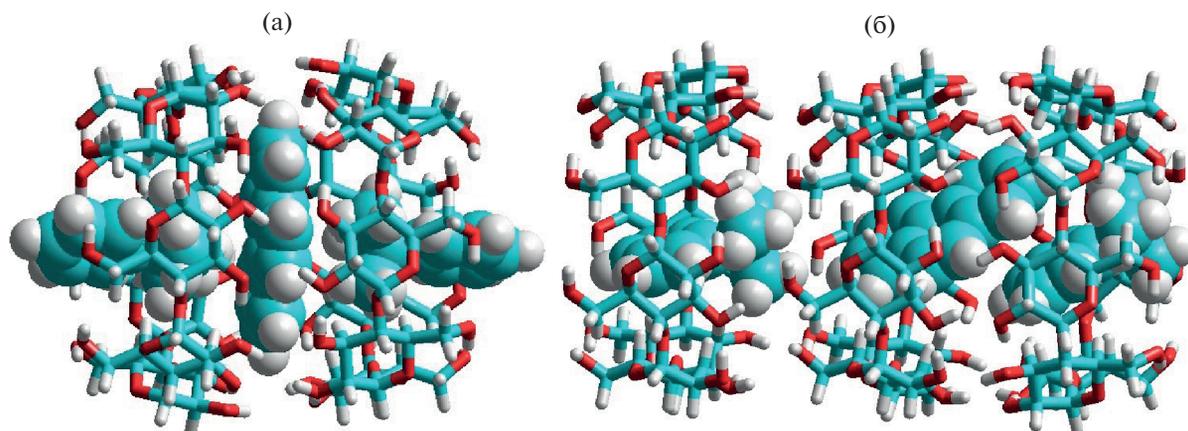


Рис. 9. (а) Структура комплекса b 2тББ@2βЦД@Φ, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+. (б) Структура комплекса v тББ@3βЦД@Φ, рассчитанного методом РМ3/М6-ДН+.

ных цикла тББ, обуславливая вариативность структур комплексов. Очевидно, что наибольшую “зажатость” Φ испытывает в структуре на рис. 9а. Рассматривая результаты расчетов с точки зрения поиска двух структур, которые отличаются степенью “зажатости” аренов, мы обнаруживаем, что для комплекса типа b , в котором A имеет наиболее короткие контакты с M , следует ожидать наименьшее значение константы безызлучательной деактивации триплетного состояния k_{nr} . В v A в меньшей степени контактирует с M , что должно приводить к большим значениям k_{nr} . Из полученных расчетных данных следует, что комплекс типа b характеризуется более долгоживущей ФКТ, а комплексы типа v – короткоживущей ФКТ. Это соответствующим образом отражается в кривых затухания.

Таким образом, медленно затухающая компонента в кривой затухания и, следовательно, большая величина τ_{ph} принадлежит центрам ФКТ в агрегате, имеющим структуру b (рис. 6, 9а), а быстро затухающая компонента и меньшее τ_{ph} – комплексам типа v (рис. 7, 9б).

Комплексы нафталина с кислородом. Чтобы продемонстрировать, как могли бы выглядеть комплексы с H с молекулой O_2 , были проведены модельные расчеты методом CI комплексов триплетного кислорода с молекулой нафталина в гетеродимере a . Расчет комплекса $H \cdot O_2$ показал ($\Delta E_{complex} -1.6$ ккал/моль), что структура, в которой линейная молекула $O-O$ лежит над плоскостью нафталина, на 0.2 ккал/моль термодинамически выгоднее, чем структура, в которой $O-O$ связь ориентирована вертикально по отношению к плоскости. Такая малая разница указывает на то, что в реальности молекула O_2 не может быть жестко зафиксирована относительно плоскости H , а сохраняет большую подвижность.

Расчет комплекса $O_2 \cdot H$ -тББ@2βЦД (тип a) показал (рис. 10), что в полости достаточно места для расположения в ней молекулы кислорода.

Видно, что O_2 легко помещается над молекулой H в окрестности сочленения двух “корзинок” βЦД. Нетрудно представить, что молекула O_2 также свободно поместится и под плоскостью H , тем более, что с узкого входа “корзинка” остается открытой после образования комплекса.

Остается вопрос, является ли сочленение двух “корзинок” $z-z$ за счет водородных связей достаточно жестким, чтобы предотвратить проникновение кислорода. Ответ проиллюстрирован ниже. На рис. 11 показан состоящий из 4-х глюкозных остатков фрагмент структуры димера βЦД (11а – шарико-штриховая модель, 11б – шаровая мо-

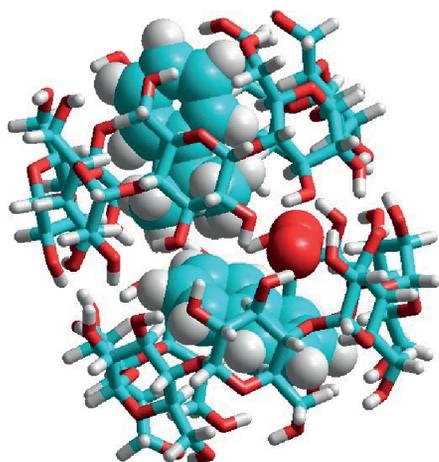


Рис. 10. Структура комплекса $O_2 \cdot H$ -тББ@2βЦД в состоянии T_1 , рассчитанная методом CI в приближении РМ7.

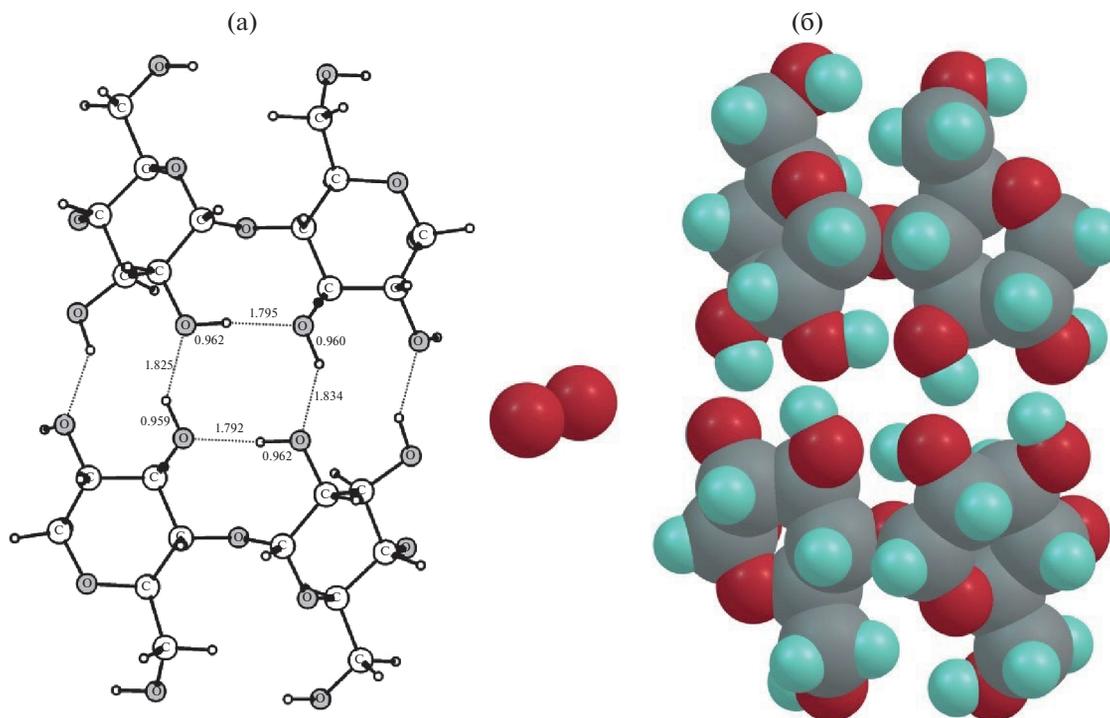


Рис. 11. (а) Состоящий из 4-х глюкозных остатков фрагмент идеализированной структуры димера 2β ЦД (г-г), рассчитанной методом РМ3/М6-DH+. Водородные связи показаны пунктиром. (б) Шаровая модель фрагмента рис. 8а. Слева показана молекула кислорода. Атомы кислорода красные, углерода серые, водорода светлозеленые.

дель), вырезанный из рассчитанной методом РМ3 модели 2β ЦД ($z-z$) симметрии D_7 .

На рис. 11а показаны все четыре Н-связи, которые могут образоваться при идеальном сочленении двух β ЦД. На рис. 11б, который демонстрирует пространственные размеры частиц, видно, что в статическом состоянии молекула O_2 с трудом способна проникнуть через систему Н-связей, связывающую две молекулы 2β ЦД. В реальности при комнатной температуре ОН-связи β ЦД подвержены практически свободному вращению относительно глюкозных циклов, в результате чего Н-связи непрерывно меняют ориентацию, и в реальном масштабе времени межглюкозные протоны в значительной степени делокализованы (так называемые flip-flop Н-donds [23]). Благодаря этому, обе “корзинки”, сочлененные в димер β ЦД, флуктуируют друг относительно друга, вследствие чего малые молекулы O_2 могут, вероятно, проникать внутрь димера в месте соединения.

Механизм тушения кислородом ФКТ арена в комплексах с β ЦД. В водной суспензии комплексов концентрация кислорода составляет 2.9×10^{-4} М, т.е. того же порядка, что и А. Кислород тушит фосфоресценцию арена вследствие: 1) Т-Т переноса энергии возбуждения арена на кислород и 2) изменения кислородом константы интеркомбинационной конверсии арена [24]. В растворах

присутствует только первый механизм, который требует тесного контакта арена и кислорода, что реализуется за счет диффузии кислорода в растворе. В результате константа тушения кислородом k_q определяется Т-Т переносом энергии и имеет порядок величины $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [24], которая на 7 порядков выше значений k_q для арена в трехкомпонентных комплексах. В растворах время жизни фосфоресценции арена практически полностью определяет константа k_q , тогда как в рассмотренных нами трёхкомпонентных комплексах τ_{ph} определяет в первую очередь k_{ph} и затем k_{nr} .

Тушение фосфоресценции арена в комплексе путем Т-Т переноса энергии происходит в двух случаях: (1) когда O_2 уже находится в контакте с А, оказавшись внутри полости в момент формирования комплекса, и (2) когда O_2 в результате диффузии из водной среды достигает контакта с А внутри полости β ЦД. В первом случае ФКТ потушена сразу и не регистрируется (статическое тушение). Во втором случае тушение ФКТ происходит за несколько секунд, т. к. $k_q \cdot [O_2] = 0.01 \text{ c}^{-1} < k_{ph} = 0.04 \text{ c}^{-1}$ (динамическое тушение).

Структура комплекса на рис. 10 демонстрирует первый случай, в котором ФКТ арена полностью потушена. Если после связывания кислорода сульфитом натрия в воде кислород выйдет из полости димера β ЦД, то в оставшемся комплексе в

составе агрегата возможно появление дополнительной ФКТ, которая отсутствовала в биэкспоненциальном спаде в присутствии кислорода. Действительно, после добавления Na_2SO_3 кривые затухания стали представлять собой суперпозицию трех экспонент (см. табл. 1). Третья экспонента показана на вставке в рис. 1 и характеризуется временем жизни 0.8 с и амплитудой, составляющей 9% от общей. Можно предположить, что она принадлежит комплексу $\text{H}-2\beta\text{ЦД}-\text{тББ}$ (рис. 10 без кислорода), в котором упаковка вокруг арена менее плотная по сравнению с комплексом $\text{H}-2\beta\text{ЦД}-2\text{тББ}$ (рис. 5а), что должно привести к большому значению константы k_{nr} и маленькому времени жизни ФКТ.

Поскольку в структурах типа *a* и в изомерных структурах *a'* комплексы остаются открытыми с узкого среза “корзинок”, и места в них для малой молекулы O_2 достаточно, то это первый путь для проникновения кислорода, обеспечивающего динамическое тушение. Второй путь для проникновения кислорода внутрь полости $2\beta\text{ЦД}$ — это лабильные водородные связи, благодаря которым образуются димеры $2\beta\text{ЦД}$ (рис. 11). Предполагается, что при комнатной температуре вследствие флуктуации протонов в сочленениях $\beta\text{ЦД}$ появляется разрыв, через который кислород может попасть внутрь полости. Таким образом, процесс тушения кислородом фосфоресценции арена осуществляется за счет диффузии кислорода внутрь полости комплексов либо через открытый узкий вход, либо путем проникновения кислорода через лабильное сочленение двух “корзинок” $\beta\text{ЦД}$.

Остается еще механизм, по которому кислород увеличивает константу интеркомбинационной конверсии в триплетной молекуле арена, уменьшая тем самым время жизни ФКТ арена, что эквивалентно тушению ФКТ, которое наблюдается в эксперименте. В этом случае кислород может находиться и вне полости $\beta\text{ЦД}$, достигая минимального расстояния от арена за счет диффузии в водной среде, а $\beta\text{ЦД}$ не препятствует магнитному взаимодействию арена и кислорода для T-S конверсии в арена. Такое взаимодействие может быть слабым, и требуется его оценка с учетом секундных времен жизни триплетного состояния арена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали высокую эффективность добавок (М) *трет*-бутилбензола и *пара*-*трет*-бутилтолуола в образовании комплексов арен- $\beta\text{ЦД}$ -М, обладающих предельно высокими временами жизни фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ) в присутствии кислорода аренов нафталин-d8 и фенантрен. Описание кривой затухания фосфо-

ресценции аренов суммой двух экспонент является характерной особенностью этих комплексов, имеющих две структуры с разным микроокружением арена и в силу этого отличающихся константами скорости безызлучательного процесса тушения фосфоресценции арена. Выполненный квантово-химический расчет демонстрирует эти структуры (рис. 6 и 7). Анализ результатов расчетов позволил сделать вывод о принципиальном различии условий тушения фосфоресценции арена кислородом в супрамолекулярных комплексах $\beta\text{ЦД}$ и в растворах. Если в растворах тушение фосфоресценции арена и время ее жизни полностью определяется диффузией кислорода, то внутри агрегатов трехкомпонентных комплексов арен- $\beta\text{ЦД}$ -М диффузия кислорода крайне ограничена окружением арена. Необходимый для тушения фосфоресценции контакт возбужденного арена с кислородом может осуществляться двумя путями: вследствие медленной диффузии кислорода из среды внутрь комплекса через открытый узкий вход $\beta\text{ЦД}$ или благодаря флуктуации водородных связей, связывающих молекулы $\beta\text{ЦД}$. Тушение ФКТ происходит, как и в растворах, вследствие триплет-триплетного переноса энергии от триплетного арена на кислород. Теоретически, для комплексов тушение фосфоресценции арена может также происходить благодаря изменению интеркомбинационной конверсии в арена кислородом, но требуется оценка расстояния между ареном и кислородом, когда такой процесс будет эффективен.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “квантово-химических расчетов” и ИПХФ РАН (№ АААА-А19-119070790003-7) в части “исследование комплексов арен-циклодекстрина”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qua G., Zhang Y., Maa X.* // Chinese Chemical Letters. 2019. V. 30. № 10. P. 1809.
2. *Ravotto L., Ceroni P.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 62.
3. *Tani Y., Terasaki M., M., Ogawa T.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 11926.
4. *lv A., Ye W., Jiang X., Gan N., Shi H., Yao W., Ma H., An Zh.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. № 5. P. 1037–1042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00221>
5. *Liu Y., Zhan G., Liu Z.-W., Bian Z.-Q., Huang C.-H.* // Chinese Chemical Letters. 2016. V. 27. № 8. P. 1231.
6. *Mieno H., Kabe R., Notsuka N., Allendorf M.D., Adachi C.* // Adv. Optical Materials. 2016. V. 4. № 4. P. 1015.

7. *Raj A.M., Sharma G., Prabhakar R., Ramamurthy V.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. № 4. P. 9123.
8. *Zhang H.R., Guoa S.Y., Li L., Cai M.Y.* // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 63. P. 135.
9. *Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В.* // Изв. АН. Сер.хим. 1997. Т. 46. № 8. С. 1450.
10. *Назаров В.Б., Авакян В.Г., Алфимов М.В., Вершинникова Т.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. Т. 52. № 4. С. 869.
11. *Назаров В.Б., Авакян В.Г., Багрий Е.И., Вершинникова Т.Г., Алфимов М.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 12. С. 2661.
12. *Murov S.L.* Handbook of Photochemistry. N.Y.: Marcel Dekker. 1973.
13. *Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. Т. 45. № 4. С. 1014.
14. *Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V.* // J. Lumin. 2020. V. 219. 116909.
15. *Rudyak V.Yu., Avakyan V.G., Nazarov V.B., Voronezhova N.I., Alfimov M.V.* // Russian Journal of Physical Chemistry. 2005. V. 79. Suppl. 1. P. S28.
16. openmopac.net/MOPAC2016.html
17. *Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V.* // Nanotekh-nol. Russ. 2007. № 2. P. 68.
18. *Kowaka Y., Yamanaka T., Baba M.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. 154301.
19. *Pang M., Yang P., Shen W., Li M., He R.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 628. P. 35.
20. *He Y., Fu P., Shen X., Gao H.* // Micron. 2008. V. 39. P. 495.
21. *Тумов С.В., Авакян В.Г., Назаров В.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 12. С. 2178.
22. *Lofsson T., Saokham P., Sá Couto A.R.* // J. Pharm. Sci. 2019. V. 560. P. 228.
23. *Betzel Ch., Saenger W., Hingerty B., Brown G.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 7545.
24. *Gijzeman O.L.J., Kaufman F., Porter G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1973. V. 69. P. 708.