

УДК 541.14+543.42

ФОТОПРОЦЕССЫ БИС-ТИАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КУКУРБИТ[7,8]УРИЛОВ В ВОДЕ

© 2023 г. Т. В. Федотова^{а, б}, Г. В. Захарова^{а, *}, А. К. Чибисов^{а, б, **}

^а Центр фотохимии РАН, Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, ул. Новаторов, 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия

^б Московский физико-технический институт (государственный университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: gvzakharova@gmail.com

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

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Исследовали спектральные, спектрально-кинетические и фотохимические свойства бистиакарбоцианинов (бис-ТКЦ) на основе 3,3'-диметилтиакарбоцианина перхлората в воде. Установлено существование двух форм бис-ТКЦ, поглощающих в длинноволновой (мономерная форма) и коротковолновой (димерная форма) областях спектра. Мономерная форма бис-ТКЦ проявляет способность к флуоресценции, фотоизомеризации и переходу в триплетное состояние. Димерная форма характеризуется эффективным переходом в триплетное состояние, практически полным отсутствием флуоресценции и фотоизомеризации. Как мономерная, так и димерная формы бис-ТКЦ вступают в реакцию комплексообразования с кукурбит[7,8]урилами. Комплексообразование приводит к возрастанию интенсивности флуоресценции мономерной и димерной форм, увеличению выхода замедленной флуоресценции и времени жизни димерной формы в триплетном состоянии, а также фотоизомера мономерной формы. Димерная форма бис-ТКЦ способна в триплетном состоянии вступать в реакцию фотоокисления *n*-нитроацетофеноном как в отсутствие, так и в присутствии кукурбит[7,8]урилов.

Ключевые слова: тиакарбоцианин, бистиакарбоцианин, кукурбит[7,8]урилы, поглощение, флуоресценция, замедленная флуоресценция, триплет-триплетное поглощение, фотоокисление

DOI: 10.31857/S0023119323040095, **EDN:** QNUCTF

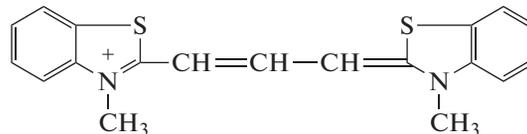
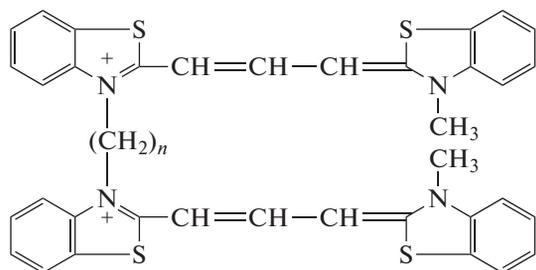
Тиакарбоцианиновые красители в воде способны к самопроизвольному образованию димеров за счет гидрофобных взаимодействий (“водные димеры”), являющихся простейшими супрамолекулярными системами [1–5]. Для “водных димеров” характерным является практическое отсутствие *транс-цис*-фотоизомеризации, существенное увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и сокращение времени жизни триплетных молекул [6–9]. Ранее нами было показано, что присутствие кавитандов – кукурбит[7,8]урилов – приводит к образованию комплексов с тиакарбоцианинами, для которых характерно увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и времени жизни молекул в триплетном состоянии, а также приводит к термически активированной замедленной флуоресценции и фосфоресценции при комнатной температуре [10–17]. Наряду с “водными димерами”, возможно образование ковалентно-связанных димеров (бис-цианинов), в

которых молекулы красителя соединены с помощью метиленовых групп [18–21]. Для бис-цианинов характерно расщепление нижнего синглетно-возбужденного уровня, что проявляется в наличии двух полос в спектре поглощения [22, 23]. Кроме того, для бис-цианинов имеет место увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и уменьшение времени жизни триплетных молекул [24–26]. В [27] было исследовано влияние кукурбит[7,8]урилов на спектрально-люминесцентные свойства бис-тиакарбоцианина на основе 3,3'-диметилтиакарбоцианина, ковалентно связанного через гетероатомы азота цепью из трех CH_2 -групп. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния кукурбит[7,8]урилов на спектральные, спектрально-кинетические и фотохимические свойства бис-тиакарбоцианинов на основе 3,3'-диметилтиакарбоцианина в воде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили с ковалентно-связанными с помощью метиленовых групп бис-тиакарбоцианинами ангулярного строения на ос-

нове 3,3'-диметилтиакарбоцианина перхлората (ТКЦ). Число метиленовых групп (*n*) в цепи, соединяющей гетероатомы в бис-тиакарбоцианинах (бис-ТКЦ), составляло 3 (Бис-3), 4 (Бис-4) и 6 (Бис-6).



ClO_4^-

ТКЦ

2ClO_4^-

Бис-ТКЦ

Краситель	Бис-3	Бис-4	Бис-6
<i>n</i>	3	4	6

Красители ТКЦ и бис-ТКЦ были синтезированы по методике, описанной в [28]. В качестве кавитандов использовали кукурбит[7,8]урилы (КБ7, КБ8) (Aldrich). Измерения проводили в метаноле (Aldrich) и в воде, очищенной с помощью системы Direct-Q3 Millipore. Растворы готовили путем добавления 2–5 мкл насыщенного раствора красителя в диметилсульфоксиде (Aldrich) к 2 мл растворителя. Концентрация растворов красителей составляла $(0.2–1.0) \times 10^{-5}$ моль/л. В качестве акцептора электронов использовали *n*-нитроацетофенон (Aldrich). Спектры поглощения реги-

стрировали на спектрофотометре Agilent 8453. Люминесцентные измерения выполняли на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Спектры замедленной флуоресценции регистрировали через 100 мкс после прекращения излучения импульсной лампы как источника возбуждения (опция спектрофлуориметра). Измерение разностных спектров триплет-триплетного поглощения, кинетики дезактивации триплетного состояния и короткоживущих промежуточных продуктов фотореакций проводили на установке нс-лазерного фотолиза [29, 30]. Растворы красителей облучали импульсами лазера на иттрий-алюминий гранате (Nd : YAG, “Solar”, $\lambda = 532$ нм) с длительностью импульса 10 нс и энергией до 70 мДж. Удаление кислорода воздуха проводили путем продувки (барботирование) раствора газообразным аргоном. Спектрально-люминесцентные и спектрально-кинетические измерения выполняли при комнатной температуре.

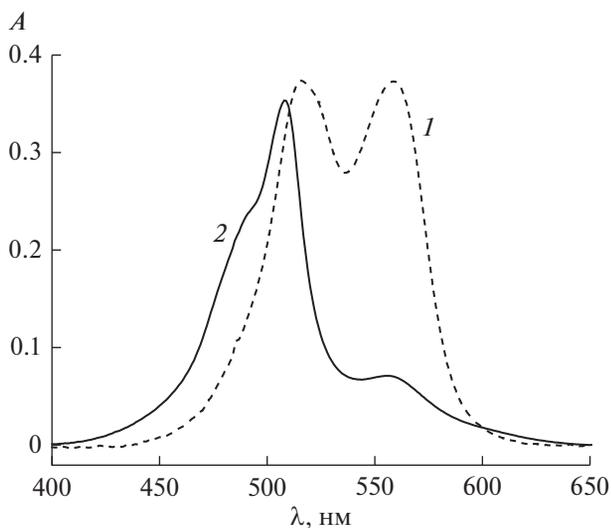


Рис. 1. Спектры поглощения Бис-4 в метаноле (1) и в воде (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поглощение и флуоресценция

Характерной особенностью бис-цианинов является наличие двух полос в спектрах поглощения [22, 23]. Согласно представлению об электронных переходах в димерах [23], наличие двух полос в спектре димера обусловлено расщеплением полосы поглощения на полосы с более высокой (коротковолновый переход) и более низкой (длинноволновый переход) энергиями. На рис. 1 приведены спектры поглощения Бис-4 в метаноле и воде. Спектры поглощения Бис-6 в

метаноле и воде подобны спектрам поглощения Бис-4. В воде по сравнению с метанолом происходит гипсохромное смещение максимумов поглощения и существенное увеличение коротковолнового поглощения по сравнению с длинноволновым. Положения максимумов в спектрах поглощения бис-цианинов в метаноле и в воде приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что положение длинноволнового максимума в спектрах бис-цианинов близко к положению максимума поглощения ТКЦ в воде. Спектры поглощения Бис-4 и Бис-6 в воде подобны спектру поглощения димеров ТКЦ [13, 20]. При изучении спектральных свойств бис-тиакарбоцианинов правомерно использовать методы и подходы, используемые при исследовании димеров, образованных в результате самосборки мономеров тиакрбоцианинов в воде [20].

В настоящей работе были измерены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции Бис-4 и Бис-6 в метаноле и в воде. На рис. 2 приведены спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции Бис-6 в метаноле и в воде. Спектры флуоресценции характеризуются одним максимумом, положение которого не зависит от длины волны возбуждающего света (рис. 2а, б, вставки) и близко к положению максимума спектра флуоресценции ТКЦ. В спектрах возбуждения флуоресценции присутствует один максимум, положение которого совпадает с положением длинноволнового максимума в спектре поглощения бис-ТКЦ и близко к положению максимума в спектре поглощения ТКЦ. Различие в спектрах поглощения и возбуждения флуоресценции указывает на существование как в метаноле, так и в воде, двух форм красителя – флуоресцирующей и нефлуоресцирующей, находящихся в равновесии. При этом флуоресцирующая форма проявляет свойства мономера ТКЦ (мономерная форма бис-ТКЦ, МФ), тогда как нефлуоресцирующую форму можно отнести к димерной форме бис-ТКЦ (ДФ). Равновесие между МФ и ДФ зависит от полярности растворителя и смещается в сторону ДФ при переходе от метанола к воде. Существование ДФ и МФ установлено также для Бис-4. Положения максимумов в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции Бис-3, Бис-4 и Бис-6 в метаноле и в воде приведены в табл. 1.

В обескислороженных водных растворах Бис-4 и Бис-6 была зарегистрирована при комнатной температуре термически активированная замедленная флуоресценция ДФ красителей низкой интенсивности. Максимум спектра замедленной флуоресценции ДФ батохромо смещен относительно максимума флуоресценции МФ на 40–50 нм. Величина Стокса сдвига в спектрах замедленной флуоресценции ДФ составляет 100–130 нм. В спектрах бис-цианинов флуоресценция ДФ маскируется существенно более интенсивной флуоресценцией МФ

Таблица 1. Положения максимумов в спектрах поглощения ($\lambda_{\text{полг}}$), флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$) и возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}}$) ТКЦ и бис-ТКЦ в метаноле, в воде в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8. В скобках указано положение плеча

Краситель*	$\lambda_{\text{полг}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм
MeOH			
ТКЦ	556, (522)	571	556
Бис-3	518, 559	574	562
Бис-4	516, 559	576	562
Бис-6	522, 557	575	559
Вода			
ТКЦ	553, (518)	567	554
Бис-3	510, 554	570	556
Бис-4	508, 555	576	560
Бис-6	511, 554	572	559
КБ7**			
ТКЦ	510, (551)	–	–
Бис-3	514, 552	566	552
Бис-4	514, 551	568, (607)	555, (512)
Бис-6	518, 553	567, (607)	554, (515)
КБ8***			
ТКЦ	522	612, (637)	514, (548)
Бис-3	512, 562	590, 634	508, 570
Бис-4	519, (564)	577, 604	557, 527
Бис-6	515, 562	584, (606)	571, (518)

* Концентрация красителей – $(2.7\text{--}3.9) \times 10^{-6}$ моль/л.

** Концентрация КБ7 – 2×10^{-3} моль/л.

*** Концентрация КБ8 – 5×10^{-5} моль/л.

красителей. Наличие замедленной флуоресценции ДФ указывает на способность бис-ТКЦ к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние. Интенсивность замедленной флуоресценции ДФ в воде увеличивается при переходе от Бис-3 к Бис-6, и, следовательно, можно ожидать увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние с увеличением числа метиленовых групп в молекуле бис-ТКЦ. Увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние Бис-3 и Бис-6 относительно выхода интеркомбинационной конверсии ТКЦ в 2 и 30 раз было установлено в этаноле [25].

Наличие флуоресценции низкой интенсивности, существенный батохромный сдвиг максимума флуоресценции бис-ТКЦ относительно максимума флуоресценции ТКЦ, а также большой Стоксов сдвиг в спектрах замедленной флуоресценции бис-ТКЦ подтверждает отнесение коротковолновой полосы в спектрах поглощения бис-тиакарбоцианинов к поглощению димерной формы бис-ТКЦ. При этом полоса поглощения ДФ обу-

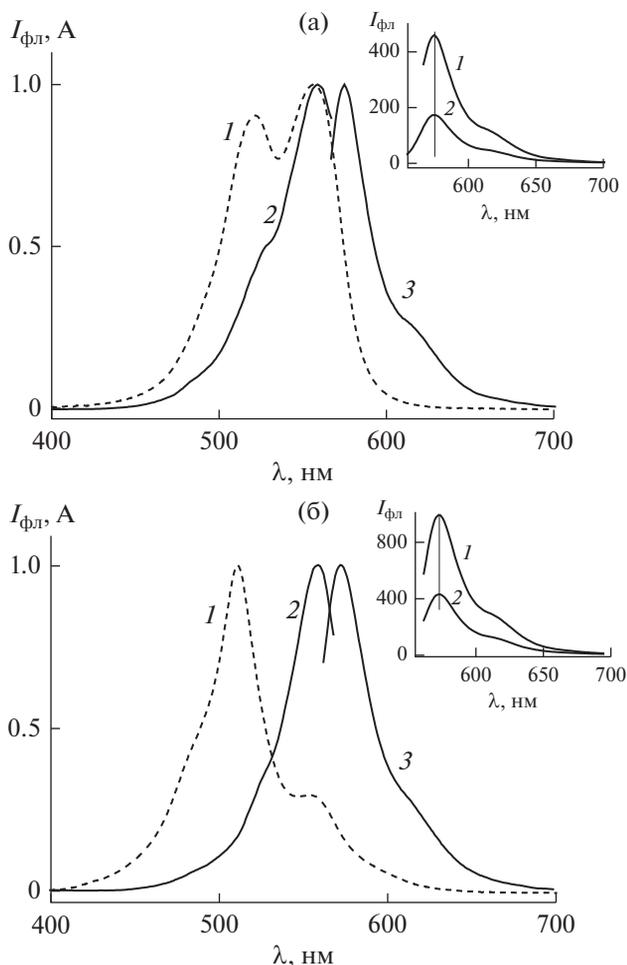


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции (2) и флуоресценции (3) Бис-6 в метаноле (а) ($\lambda_{\text{возб}} = 555$ нм, $\lambda_{\text{набл}} = 590$ нм) и в воде (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 550$ нм, $\lambda_{\text{набл}} = 580$ нм). На вставках – спектры флуоресценции Бис-6 в метаноле (а) (1 – $\lambda_{\text{возб}} = 555$ нм, 2 – $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм) и в воде (б) (1 – $\lambda_{\text{возб}} = 550$ нм, 2 – $\lambda_{\text{возб}} = 510$ нм).

словлена переходом на верхний расщепившийся уровень димерной формы бис-ТКЦ.

В присутствии КБ7 и КБ8 наблюдали изменения в спектрах поглощения бис-ТКЦ, проявляющиеся в сдвигах максимумов и в увеличении поглощения ДФ по отношению к МФ. Последнее указывает на смещение равновесия в сторону ДФ. В присутствии КБ7 происходит гипсохромный сдвиг максимума МФ и bathochromный сдвиг максимума ДФ, тогда как в присутствии КБ8 наблюдали bathochromный сдвиг максимумов как МФ, так и ДФ. Положения максимумов поглощения ДФ и МФ в присутствии КБ7 и КБ8 приведены в табл. 1. Наличие спектральных сдвигов характерно для образования комплексов тиакарбоцианинов с кукурбитурилами [10–15].

Влияние кукурбит[7,8]урилов на флуоресценцию бис-тиакарбоцианинов проявляется в сме-

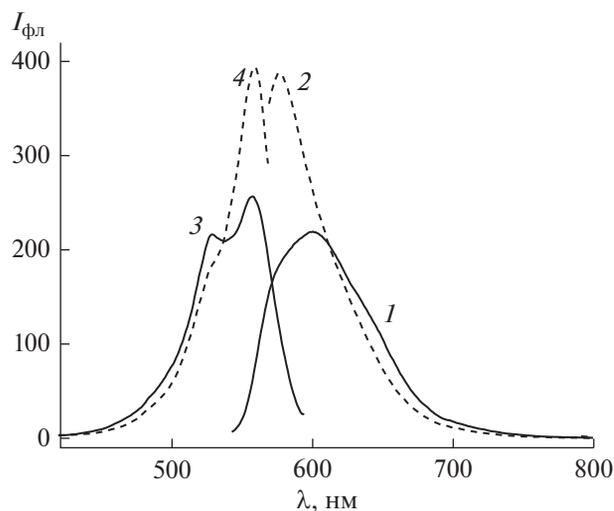


Рис. 3. Спектры флуоресценции (1 – $\lambda_{\text{возб}} = 527$ нм, 2 – $\lambda_{\text{возб}} = 557$ нм) и возбуждения флуоресценции (3 – $\lambda_{\text{набл}} = 602$ нм, 4 – $\lambda_{\text{набл}} = 577$ нм) Бис-4 (1.8×10^{-6} моль/л) в воде в присутствии КБ8 (5×10^{-5} моль/л).

щении максимумов флуоресценции МФ и увеличении интенсивности флуоресценции как ДФ, так МФ. В присутствии КБ7 наблюдали гипсохромный сдвиг максимума флуоресценции МФ и увеличения относительного выхода флуоресценции МФ в ряду Бис-3–Бис-4–Бис-6 в 4.4, 4.5 и 6.2 раза. Флуоресценция ДФ маскируется интенсивной флуоресценцией МФ и проявляется в виде плеча при возбуждении ДФ. В отличие от КБ7 влияние КБ8 на флуоресценцию бис-цианинов проявляется в bathochromном сдвиге максимума, разгорании флуоресценции ДФ и увеличении флуоресценции МФ. На рис. 3 представлены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции Бис-4 в воде в присутствии КБ8, измеренные при возбуждении ДФ (1) и МФ (2) и наблюдении флуоресценции в полосах испускания ДФ (3) и МФ (4). Из сравнения спектров (1) и (2) следует, что спектр флуоресценции ДФ Бис-4 bathochromно смещен на 24 нм относительно спектра флуоресценции МФ. В спектре возбуждения флуоресценции (4) присутствуют два максимума, из которых наиболее интенсивный максимум совпадает по положению с максимумом спектра возбуждения (3) МФ, тогда как положение менее интенсивного максимума близко к положению максимума поглощения ДФ. Наблюдаемая длинноволновая флуоресценция относится к флуоресценции ДФ Бис-4. Интенсивную флуоресценцию ДФ наблюдали для Бис-3 в присутствии КБ8 [27]. В случае Бис-6 в присутствии КБ8 флуоресценция ДФ была зарегистрирована в виде плеча в спектре флуоресценции МФ. Флуоресценция МФ в присутствии

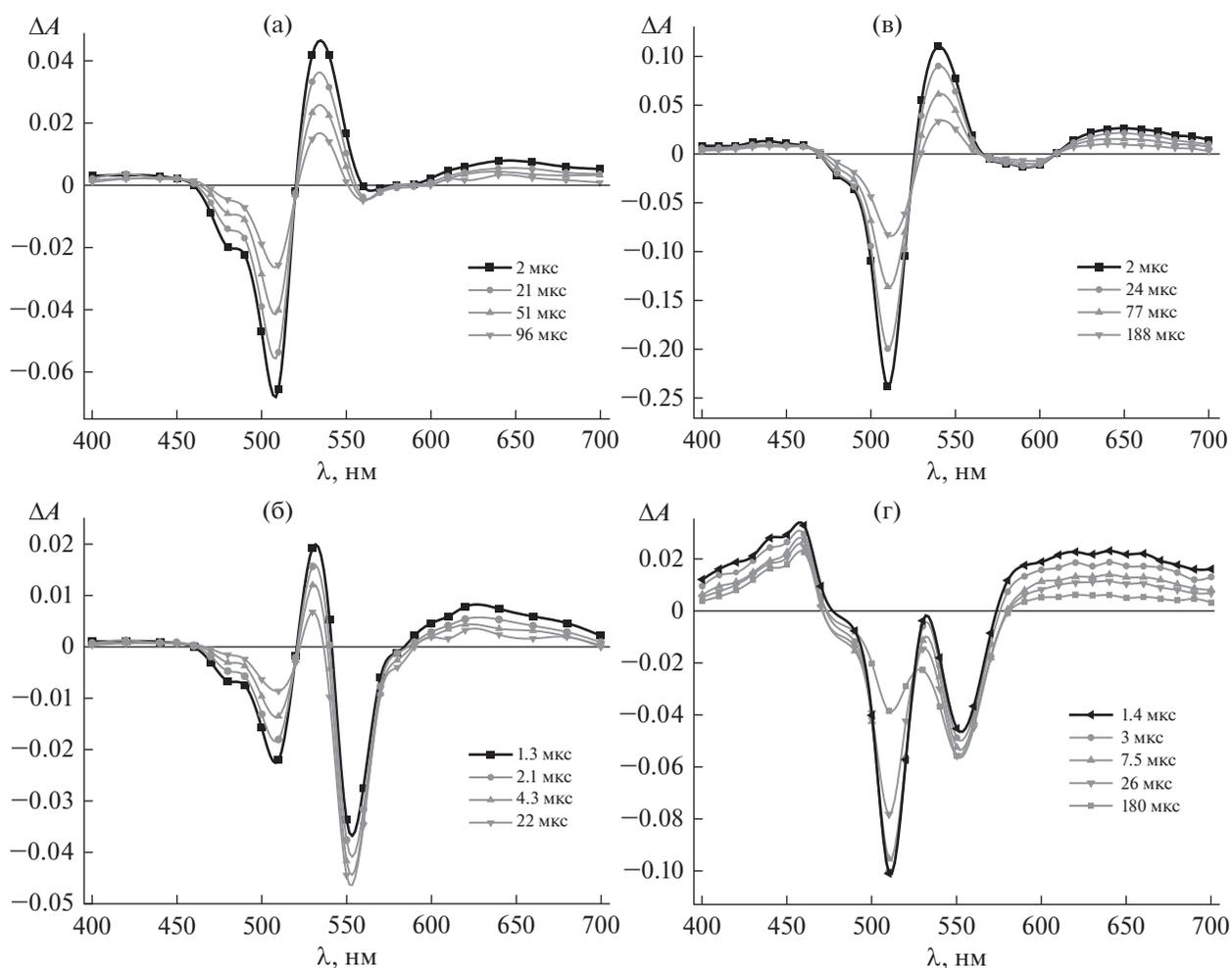


Рис. 4. Разностные спектры поглощения Бис-6 (а, в) и Бис-3 (б, г) в воде в отсутствие (а, б) и в присутствии 2×10^{-3} моль/л КБ8 (в) и 5×10^{-5} моль/л КБ7 (г). Концентрация красителей 6.5×10^{-6} моль/л. В рамках – время измерения спектров.

КБ8 усиливается в ряду Бис-3–Бис-4–Бис-6 в 1.5, 2.2 и 5.6 раза.

В обескислороженных водных растворах бис-ТКЦ в присутствии КБ7 и КБ8 наблюдали значительное усиление термически активированной замедленной флуоресценции ДФ Бис-4 и ДФ Бис-6. Время затухания замедленной флуоресценции ДФ Бис-4 в присутствии КБ7 и КБ8 составляют 2.8 и 4.6 мс, тогда как время затухания замедленной флуоресценции ДФ Бис-6 составляет 1.1 и 0.7 мс. Наиболее интенсивную замедленную флуоресценцию проявляют Бис-3 и Бис-4 в присутствии КБ8. Усиление интенсивности термически активированной замедленной флуоресценции в присутствии кавитандов предполагает увеличение квантового выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние бис-ТКЦ.

Наблюдаемые изменения спектрально-люминесцентных свойств ДФ и МФ Бис-4 и Бис-6 в

присутствии КБ7 и КБ8 подобны изменениям спектрально-люминесцентных свойств димеров и мономеров тиакарбоцианинов [10–15], что предполагает образование комплексов мономерной и димерной форм бис-ТКЦ с кавитандами.

Триплет-триплетное поглощение

Ранее нами было показано, что Бис-3 и Бис-6 в спиртовых растворах способны к переходу в триплетное состояние и образованию *цис*-изомера [24–26]. Разностный спектр триплет-триплетного (Т-Т) поглощения бис-тиакарбоцианинов характеризуется одной полосой с максимумом при 610–620 нм, тогда как в разностном спектре *цис*-изомера имеются две полосы поглощения с максимумами при 540 и 500 нм. В настоящей работе методом нс-лазерного фотолиза исследованы спектральные изменения Бис-3 и Бис-6 в воде в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8. На рис. 4а, б

Таблица 2. Константа скорости тушения Т-состояния (k_q) бис-красителей *n*-нитроацетофеноном в воде в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8

Система		k_q , л моль ⁻¹ с ⁻¹
Бис-3	/H ₂ O	2.0×10^9
	/КБ7	2.0×10^8
	/КБ8	2.3×10^8
Бис-6	/H ₂ O	5.5×10^9
	/КБ7	1.5×10^9
	/КБ8	1.8×10^9

приведены разностные спектры поглощения Бис-3 и Бис-6 в воде, измеренные через различное время после лазерного импульса. Спектры характеризуются наличием положительных и отрицательных максимумов. Отрицательные максимумы при 510 и 560 нм отражают уменьшение поглощения (выцветание) ДФ и МФ красителей, соответственно. В разностном спектре поглощения Бис-6 (рис. 4а) наблюдаемые относительно узкая полоса при 535 нм и более широкая при 640 нм относятся к Т-Т поглощению ДФ Бис-6, что подтверждается практически полным исчезновением поглощения после насыщения раствора кислородом воздуха. Наличие двух полос в спектре Т-Т поглощения является характерным как для “водных димеров”, так и димерных комплексов тиакарбоцианинов с КБ7 и КБ8 [9, 14, 15]. Время жизни Т-состояния Бис-6 в воде составляет 75 мкс и сокращается до 2 мкс в присутствии кислорода воздуха. В разностном спектре воздушно насыщенного водного раствора Бис-6 наблюдали незначительное поглощение при 530 нм и выцветание при 560 нм, что указывает на образование *цис*-изомера МФ красителя. Время жизни *цис*-изомера превышает 5 мс. Из полученных результатов следует, что лазерное возбуждение Бис-6 в воде приводит в основном к заселению триплетного уровня ДФ. Наблюдаемый разностный спектр поглощения водного раствора Бис-6 является спектром Т-Т поглощения ДФ красителя.

В отличие от Бис-6 в разностном спектре поглощения Бис-3 (рис. 4б) имеет место выцветание при 550 нм, что связано с фотоизомеризацией МФ красителя. Максимум поглощения фотоизомера расположен при 530 нм и близок к максимуму Т-Т поглощения ДФ Бис-3 (535 нм). Полоса при 620 нм обусловлена Т-Т поглощением как ДФ, так и МФ Бис-3. Время жизни Т-состояния ДФ и МФ Бис-3 составляет 40 и 3 мкс соответственно. Время жизни *цис*-изомера Бис-3 равно ~1 мс.

Таким образом, Бис-3 и Бис-6 в воде способны к переходу в триплетное состояние и к реакции фотоизомеризации. Основным результатом импульсного фотовозбуждения Бис-6 является заселение Т-уровня ДФ красителя, тогда как фотовозбуждение Бис-3 приводит к образованию *цис*-изомера МФ и к заселению Т-уровня как ДФ, так и МФ. При этом для Бис-6 время жизни Т-состояния ДФ и *цис*-изомера МФ превышает время жизни Т-состояния ДФ и *цис*-изомера МФ для Бис-3.

При добавлении КБ7 и КБ8 к водным растворам Бис-3 и Бис-6 наблюдали изменения в разностных спектрах поглощения, обусловленные комплексообразованием с КБ7 и КБ8. Разностный спектр Т-Т поглощения обескислороженного водного раствора Бис-6 в присутствии КБ8 (рис. 4в), подобен разностному спектру поглощения красителя в отсутствие КБ8 (рис. 4а). При добавлении КБ8 наблюдали батохромный сдвиг на 5 нм максимума Т-Т поглощения Бис-6 при 535 нм и увеличение поглощения в ~2 раза, что указывает на увеличение интеркомбинационной конверсии Бис-6 в триплетное состояние при комплексообразовании с КБ8. Время жизни Т-состояния комплекса ДФ с КБ8 Бис-6 сокращается до 10 мкс в воздушно насыщенном растворе. В спектре также имеет место выцветание комплекса МФ с КБ8 Бис-6 с максимумом при 590 нм, батохромно смещенным на 30 нм относительно максимума выцветания МФ Бис-6. Выцветание при 590 нм обусловлено обеднением основного уровня комплекса МФ с КБ8 вследствие образования *цис*-фотоизомера.

На рис. 4б представлен разностный спектр поглощения обескислороженного водного раствора Бис-3 в присутствии КБ7 при лазерном возбуждении. Из сравнения рис. 4г и 4б следует, что в присутствии КБ7 происходит увеличение степени выцветания ДФ Бис-3. Последнее указывает на более эффективное участие ДФ в фотопроцессах при комплексообразовании с КБ7. Дезактивация Т-состояния комплекса Бис-3 с КБ7 описывается двухэкспоненциальной кинетикой с $\tau_1 = 20$ мкс (ДФ) и $\tau_2 = 180$ мкс (ДФ). Полоса при 460 нм относится к поглощению фотоокисленной формы Бис-3, что подтверждается исчезновением поглощения в присутствии аскорбиновой кислоты как донора электрона. Образование полуокисленной формы димера 3,3'-диэтилзамещенного ТКЦ в комплексе с КБ7 было обнаружено в [10]. Таким образом, влияние КБ7 проявляется в усилении интеркомбинационной конверсии ДФ в триплетное состояние, увеличении времени жизни Т-состояний ДФ и МФ, а также в увеличении времени жизни *цис*-изомера МФ до ~3 мс.

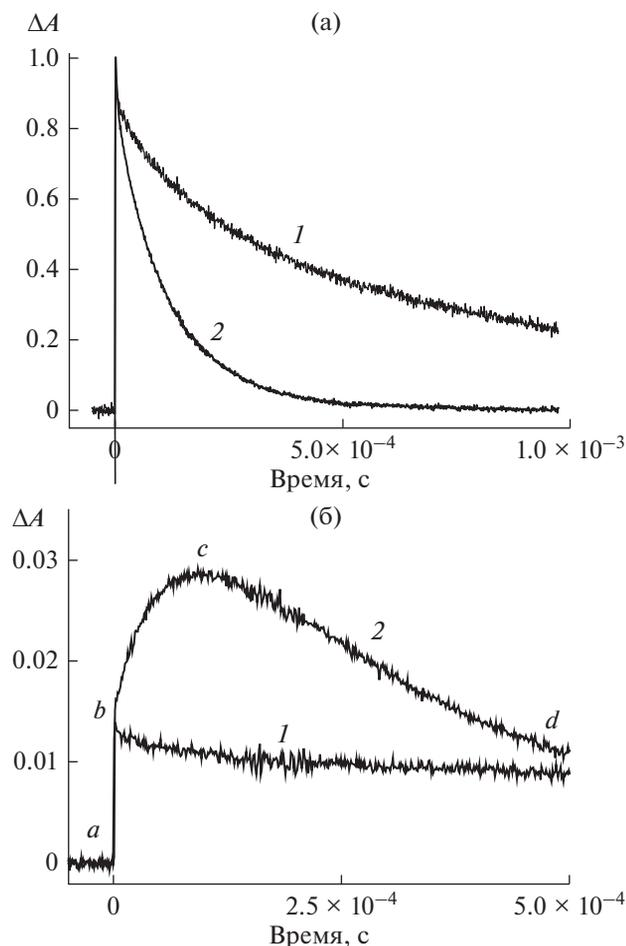


Рис. 5. Кинетические кривые дезактивации триплетного состояния Бис-3 (5.3×10^{-6} моль/л) в присутствии КБ8 (5×10^{-5} моль/л) при 540 нм (а) в отсутствие (1) и в присутствии (2) *n*-НАФ (3×10^{-5} моль/л). Кинетические кривые образования и гибели катион-радикала Бис-3 в комплексе с КБ8 в присутствии *n*-НАФ при 460 нм (б, 2).

Реакция фотоокисления

Исследовали способность Бис-3 и Бис-6 в триплетном состоянии вступать в реакцию фотоокисления акцептором электрона (*n*-нитроацетофенон, *n*-НАФ) в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8 в воде. Реакция фотоокисления протекает через триплетное состояние, что следует из сокращения времени жизни триплетного состояния бис-ТКЦ в присутствии акцептора электрона. В табл. 2 приведены значения констант скорости k_q тушения Т-состояния *n*-НАФ.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что константа скорости тушения Т-состояния *n*-нитроацетофеноном в отсутствие КБ7 и КБ8 для Бис-6 в ~ 2 раза больше, чем для Бис-3. При тушении Т-состояния комплексов Бис-3 с КБ8 в разностном спектре поглощения наблюдали воз-

никновение полосы поглощения при 460 нм, относящейся к катион-радикалу Бис-3. Катион-радикал образуется в результате одноэлектронного фотоокисления комплексов, что подтверждается исчезновением поглощения при добавлении аскорбиновой кислоты как донора электрона. На рис. 5а приведены кинетические кривые дезактивации триплетного состояния комплексов Бис-3 с КБ8 в отсутствие и в присутствии *n*-НАФ. На рис. 5б приведена кинетика образования и гибели катион-радикала (2), из которой видно, что кривая 2 состоит из трех участков: *a*–*b*, *b*–*c* и *c*–*d*. Участок *a*–*b* отражает быстрое (< 0.01 мкс) увеличение поглощения ΔA . Участок *b*–*c* отражает относительно медленное (50 мкс) увеличение ΔA в результате реакции переноса электрона между *n*-НАФ и комплексом Бис-3@КБ8, приводящей к образованию катион-радикала Бис-3. Участок *c*–*d* отражает процесс относительно медленной гибели радикального продукта с временем жизни, превышающим 200 мкс.

ВЫВОДЫ

Красители бис-ТКЦ находятся в метаноле и в воде в виде двух форм: интенсивно флуоресцирующей мономерной и слабо флуоресцирующей димерной. Димерная форма проявляет малоинтенсивную термически активированную замедленную флуоресценцию. Бис-ТКЦ проявляют способность к комплексообразованию с кукурбит[7,8]урилами в воде, приводящему к увеличению интенсивности флуоресценции как мономерной, так и димерной форм. Наибольшее увеличение интенсивности флуоресценции имеет место при комплексообразовании мономерной формы с КБ7 и димерной формы с КБ8. Комплексообразование также увеличивает интенсивность и время затухания замедленной флуоресценции димерной формы бис-ТКЦ. Установлена способность Бис-6 и Бис-3 к переходу в триплетное состояние и к реакции фотоизомеризации в воде в отсутствие и в присутствии КБ7 и КБ8. Бис-3 и Бис-6 в триплетном состоянии также вступают в реакцию фотоокисления *n*-нитроацетофеноном в отсутствие и в присутствии КБ8 и КБ7 в воде.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части спектрально-кинетических исследований и Российского научного фонда (проект № 22-13-00064) в части спектрально-люминесцентных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса, 4-е издание. Л.: Химия, 1980. 672 с.

2. Южаков В.И. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 2007.
3. Шапиро Б.И. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 484.
4. Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 446.
5. Чибисов А.К., Славнова Т.Д., Гёрнер Х. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1–2. С. 26.
6. Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 3. С. 239.
7. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V.1. P. 1455.
8. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 44.
9. Алфимов М.В., Чибисов А.К., Захарова Г.В. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2020. Т. 63. № 8. С. 63.
10. Атабекян Л.С., Авакян В.Г., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 2. С. 152.
11. Захарова Г.В., Жижимов Д.А., Авакян В.Г. и др. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 2. С. 104.
12. Zakharova G.V., Zhizhimov D.A., Sazonov S.K. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2015. V. 302. P. 69.
13. Захарова Г.В., Авакян В.Г., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 210.
14. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В. и др. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 480.
15. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В. и др. // Изв. АН, Сер. хим. 2022. № 2. С. 199.
16. Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 5. С. 388.
17. Захарова Г.В., Гутров В.Н., Алфимов М.В., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 5. С. 421.
18. Ищенко А.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 1708.
19. Киприанов А.И. // Успехи химии. 1971. Т. 15. № 7. С. 1283.
20. Herz A.H. // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. № 3. P. 323.
21. Киприанов А.И., Буряк В.Ю. // Журн. орган. химии. 1972. Т. 9. № 6. С. 1257.
22. Давыдов С.А. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.
23. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. // Pure Appl. Chem. 1965. V. 11. P. 371.
24. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 3. P. 886.
25. Чибисов А.К., Захарова Г.В., Гернер Х., Толмачев А.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1995. Т. 62. № 2. С. 58.
26. Чибисов А.К., Захарова Г.В. // Журн. науч. прикл. фотографии. 1995. Т. 40. № 6. С. 1.
27. Федотова Т.В., Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 508. С. 97.
28. Мушкало И.Л., Согуляев Ю.А., Толмачев А.И. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. С. 1177.
29. Атабекян Л.С., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 381.
30. Захарова Г.В., Авакян В.Г., Маркелов В.П. и др. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 451.