**Проект № 18-03-00183 (2019 г.)**

**Название проекта**

Фотоника супрамолекулярных комплексов красителей в триплетном состоянии

**Руководитель проекта**

Член-корр. РАН, проф. А.К. Чибисов

**Участники проекта (2019 г.):**

Авакян В.Г., в.н.с., канд. хим. наук

Атабекян Л.С., с.н.с., канд. ф.-мат. наук

Захарова Г.В., с.н.с.

Маркелов В.П., с.н.с., канд. тех. наук

Федотова Т.В., студ. МФТИ

**Аннотация основных результатов проекта (2019 г.)**

Проводили спектрально-кинетические измерения *транс-цис* фотоизомеризации и *цис-транс* термической изомеризации тиакарбоцианиновых красителей без и в присутствии кукурбит[7]урила. Лазерное импульсное возбуждение растворов красителей в метаноле приводит к образованию *цис*-изомера красителя и заселению триплетного уровня мономеров красителя. В водном растворе наряду с *цис*-изомером и триплетным состоянием мономеров красителя имеет место образование триплетного состояния димера красителя, а также дикатион радикала как продукта окисления красителя. Присутствие кукурбит[7]урила в водном растворе красителя приводит к образованию как мономерных , так и димерных комплексов комплексов. При сенсибилизированном импульсном лазерном возбуждении красителей путем триплет-триплетного переноса энергии происходит заселение триплетного уровня красителя. Была зарегистрирована замедленная флуоресценция мономеров и димеров красителя в комплексе кукурбит[7]урилом. Были выполнены квантово-химические расчеты структуры изомеров красителей и их комплексов с кукурбит[7]урилом в основном, синглетно-возбужденном S1 и триплетном T1 состояниях. *Цис*-изомер образуется вследствие поворота на 180° одной части молекулы через интермедиат, имеющий перпендикулярную структуру (ПИ). В S1 состоянии высота барьера снижается, что облегчает образование *цис*-формы при фотовозбуждении. Таким образом, в результате разворота одной части молекулы на 90° относительно другой образуется TICT состояние. Подобная картина наблюдается для структуры красителя в нижнем триплетном T1 состоянии. В триплетном состоянии также имеет место образование ТICT–формы. В работе исследовали фотосенсибилизированную *тран*с-*цис* изомеризацию 3,3'-диэтил-10-метилоксадикарбоцианина в ацетонитриле. Заселение триплетного уровня красителя осуществляли путем триплет-триплетного переноса энергии с антрацена. Сенсибилизированное заселение триплетного уровня оксадикарбоцианина приводит к увеличению выходов молекул в триплетном состоянии, что в свою очередь ведет к образованию *цис*-изомера красителя и возникновению замедленной флуоресценции как следствие протекания процесса обратной интеркомбинационной конверсии Т→S. В рамках проекта также изучали влияние кукурбитурилов на процессы переноса электрона и переноса энергии. Исследовали способность мономерных комплексов тионина (ThH) с кукурбит[7]урилом вступать в реакцию дисмутации и концентрационного тушения. Молекулы тионина в триплетном состоянии в отсутствие экзогенных доноров и акцепторов электрона вступают в окислительно-восстановительные реакции, продуктами которых являются одноэлектронно окисленная и одноэлектронно восстановленная формы тионина. Молекулы тионина в комплексе ThH@КБ7 в триплетном состоянии способны вступать в реакцию дисмутации и концентрационного тушения с более эффективным образованием полуокисленной и полувосстановленной форм тионина. Исследовали перенос электрона с образованием полуокисленной формы эозина также между эозином в триплетном состоянии и аква-ионом европия, Eu(III). Подтверждением фотопереноса электрона между красителем и аква-ионом европия является увеличение выхода полуокисленной формы эозина. Константа скорости тушения триплетного состояния эозина в воде равна 1.9 × 106 л моль–1с–1. В присутствии кукурбитурилов наблюдали увеличение константы скорости тушения фосфоресценции эозина в ряду КБ8 <КБ7 <КБ6. При этом наблюдали увеличение выхода полуокисленной формы эозина. Исследовали триплет-триплетный перенос энергии от димеров анионного тиакарбоцианина и катионных тиакарбоцианиновых красителей в комплексе с кукурбит[8]урилом на индодикарбоцианин и тиадикарбоцианин в воде. В целью определения положения триплетного уровня доноров энергии были измерены спектры фосфоресценции тиакарбоцианинов при 77К в ацетонитриле. Показано, что эффективность переноса энергии зависит от времени жизни донора энергии в триплетном состоянии, а также от концентрации акцептора энергии. В рамках проекта были измерены времена жизни тиакарбоцианинов в триплетном состоянии. Таким образом, результатом исследования фотоники супрамолекулярных систем на основе полиметиновых, тиазиновых, ксантеновых красителей и кукурбит[7,8]урилов, сопровождаемым квантово-химическими расчетами, явилось получение знаний о важной роли молекул кавитандов в процессах *транс-цис* фотоизомерзации, триплет-триплетного переноса энергии и переноса электрона.

**Публикации по проекту:**

1. Федотова Т. В., Гутров В. Н., Захарова Г. В., Чибисов А. К., Алфимов М. В. /Триплет-триплетный перенос энергии как причина тушения тионином триплетного состояния эозина в комплексах с кукурбит[7,8]урилами в воде. // Химия высоких энергий. – 2019. – Т. 53. - № 1. – С. 24-27

2.Захарова Г. В., Атабекян Л. С., Гутров В. Н., Чибисов А. К. / Влияние кукурбит[7]урила на окислительно-восстановительные фотопроцессы тионина в воде. // Химия высоких энергий. – 2019. – Т. 53. - № 5. – С. 349-354.

3. Федотова Т. В., Захарова Г. В., Гутров В. Н., Чибисов А. К. / Фотоперенос электрона в системе эозин–европий–кукурбит[6–8]урилы в воде. // Химия высоких энергий. – 2019. – Т. 53. - № 6. – С. 441-447.

4. Захарова Г. В., Федотова Т. В., Гутров В. Н., Чибисов А. К., Алфимов М. В. / Перенос энергии с участием триплетных состояний димеров полиметиновых красителей в комплексах с кукурбит[8]урилами. // Химия высоких энергий. – 2019. – Т. 53. - № 6. – С. 453-458.

5. Федотова Т. В., Захарова Г.В., Гутров В.Н., Маркелов В.П., Святославская Т.А., Святославский Н.Л.,Чибисов А.К., Сазонов С.К., Громов С.П. / Исследование фотопроцессов 3,3'-диэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианина в воде и метаноле. // Химия высоких энергий. – принята в печать.

6. Атабекян Л. С., Авакян В.Г., Маркелов В.П., Святославская Т.А., Святославский Н.Л., Чибисов А.К. / Влияние кукурбит[7]урила на фотопроцессы 3,3'-диэтилтиакарбоцианина в присутствии сенсибилизатора - 9-антраценкарбоновой кислоты в воде // Известия РАН, сер. хим. – сдана в редакцию.

7. Федотова Т. В. / Изучение реакции фотосенсибилизированной транc-цис изомеризации 3,3'-диэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианина в присутствии кукурбит[7]урила. // Тезисы доклада на 62 Всероссийской научной конференции МФТИ, Млсковская обл., г. Долгопрудный, 18-23 ноября 2019 г. – приняты в печать.