

Проект № 18-03-00183 (2018-2020 гг.)

Название проекта

Фотоника супрамолекулярных комплексов красителей в триплетном состоянии

Руководитель проекта

Член-корр. РАН, проф. А.К. Чибисов

Участники проекта (2018-2020 г.):

Авакян В.Г., в.н.с., канд. хим. наук

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

Гутров В.Н., аспирант

Захарова Г.В., с.н.с.

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

Святославская Т.А., н.с.

Святославский Н.Л., с.н.с.

Федотова Т.В., аспирант МФТИ

Аннотация основных результатов проекта (2018-2020 г.)

Молекулы полиметиновых красителей тиакарбоцианина (ТКЦ), 9-метилТКЦ и тиадикарбоцианина (ТДКЦ) образуют димеры в воде. В отличие от ТКЦ мономеры 9-метилТКЦ присутствуют в виде цис-формы. Геометрическая структура ТКЦ и 9-метилТКЦ сохраняется при димеризации. Красители ТКЦ, 9-метилТКЦ и ТДКЦ образуют с кукурбит[7,8]урилами (КБ7, КБ8) комплексы различного состава. При этом ТКЦ и 9-метилТКЦ образуют как димерный состава 2:2, так и мономерный комплексы с КБ7. Димерные комплексы характеризуются малоинтенсивной флуоресценцией в отличие от интенсивной флуоресценции мономерных комплексов. Димерный комплекс ТДКЦ с КБ7 практически не флуоресцирует в отличие от мономерного комплекса, проявляющего флуоресценцию. Красители ТКЦ и 9-метилТКЦ образуют с КБ8 димерные комплексы состава 2:1 и 2:2. Для димерных комплексов ТКЦ и 9-метилТКЦ состава 2:2 характерным является переход в триплетное состояние, что подтверждается обнаружением триплет-триплетного поглощения. Димерные комплексы ТДКЦ (состав 2:2) не проявляют способности ни к флуоресценции, ни к интеркомбинационной конверсии. Кукурбит[8]урил оказывает влияние на спектральные свойства анионного 3,3'-сульфопропил-5,5'-дихлор-9,11(диметилтриметил)-10-метил-тиадикарбоцианина (СТДКЦ) с фиксированной полиметиновой цепью. В супрамолекулярных системах на основе эозина, тионина и КБ7, КБ8 имеет место триплет-триплетный перенос энергии от эозина на мономерный с КБ7 и димерный с КБ8 комплексы тионина. При этом эффективность переноса энергии на димерный комплекс тионина с КБ8 превышает эффективность переноса на мономерный комплекс с КБ7, что обусловлено особенностью структуры мономерных и димерных комплексов тионина, а также величиной кулоновского взаимодействия между анионом эозина и катионом

мономерного и дикатионом димерного комплексов. 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]урилы в водном растворе красителя приводит к образованию как мономерных, так и димерных комплексов. При сенсibilизированном импульсном лазерном возбуждении красителей происходит заселение триплетного уровня красителя. Обнаружена замедленная флуоресценция мономеров и димеров красителя в комплексе кукурбит[7]урилом. Выполнены квантово-химические расчеты структуры изомеров красителей и их комплексов с кукурбит[7]урилом в основном, синглетно-возбужденном S и триплетном T состояниях. В работе исследовали фотосенсibilизированную транс-цис изомеризацию 3,3-диэтил-10-метилоксадикарбоцианина в ацетонитриле. Заселение триплетного уровня красителя осуществляли путем триплет-триплетного переноса энергии. Сенсibilизированное 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 T-S. Исследовали способность мономерных комплексов тионина (ThH) с кукурбит[7]урилом вступать в реакцию дисмутации и концентрационного тушения. Молекулы тионина в триплетном состоянии вступают в окислительно-восстановительные реакции, продуктами которых являются одноэлектронно окисленная и одноэлектронно восстановленная формы тионина. Молекулы тионина в комплексе ThH@KB7 в триплетном состоянии способны вступать в реакцию дисмутации и концентрационного тушения с эффективным образованием полуокисленной и полувосстановленной форм тионина. Исследовали перенос электрона с образованием полуокисленной формы эозина, а также перенос электрона между эозином в триплетном состоянии и аква-ионом европия, Eu(III). В присутствии кукурбитурилов наблюдали увеличение константы скорости тушения фосфоресценции эозина в ряду KB8 <KB7 <KB6. 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. Показано, что эффективность переноса энергии зависит от времени жизни донора энергии в триплетном состоянии, а также от концентрации акцептора энергии. Методами абсорбционной, флуоресцентной и лазерной кинетической спектроскопии исследованы фотофизические свойства и фотохимические превращения нейтрального красного (НК) в присутствии кукурбит[7]урилы (KB7) в воде. Фотопревращения НК протекают при участии триплетного состояния красителя с образованием катион- и анион-радикалов НК. Установлено образование комплексов включения НК@KB7. В

присутствии КБ7 увеличиваются квантовый выход флуоресценции и эффективность интеркомбинационной конверсии.

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]урилы 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. – 2020. - Т. 54. - № 3. – С. 186-191.

6. Атабекян Л. С., Авакян В.Г., Маркелов В.П., Святославская Т.А., Святославский Н.Л., Чибисов А.К. / Влияние кукурбит[7]урилы на фотопроцессы 3,3'-диэтилтиакарбоцианина в присутствии сенсibilизатора - 9-антраценкарбоновой кислоты в воде // Известия Академии наук, сер. хим. – 2020. – Т. 69. - № 5. – С. 971 – 979.

7. Алфимов М. В., Чибисов А. К., Захарова Г. В., Федотова Т. В., Плотников В. Г. / Триплетные состояния димеров цианиновых красителей // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2020. - Т. 63. - № 8. - С. 63-69.

8. Л. С. Атабекян, А. К. Чибисов / Фотопревращения нейтрального красного в присутствии кукурбит[7]урилы в воде // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2020. - № 11. - С. 2101-2106.