

УДК 541.14+543.42

ФОТООКИСЛЕНИЕ ВИОЛОГЕНАМИ ТИАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С КУКУРБИТ[8]УРИЛОМ

©2024 г. Г. В. Захарова^{1*}, Т. В. Федотова^{1***} А. К. Чибисов^{1**}

“Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Курчатовский комплекс “Кристаллография и фотоника”, отделение “Центр фотохимии” Москва, Россия

**E-mail: gvzakharova@gmail.com*

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

****E-mail: tatyana.fedotova@phystech.edu*

Поступила 21.05.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принято к публикации 21.05.2024 г.

Исследована реакция фотоокисления 3,3'-диэтил-9-метилтиакарбоцианина и 3,3'-диэтилтиакарбоцианина виологенами (метилвиологен, *n*-хлорфенилвиологен, *n*-цианфенилвиологен) в ацетонитриле и их димерных комплексов с кукурбит[8]урилом мономерными комплексами виологенов с кукурбит[8]урилом в воде. Продуктами фотоокисления мономеров красителей в ацетонитриле являются дикатион-радикалы красителей и катион-радикалы виологенов. При фотоокислении димерных комплексов образуются трикатион-радикалы димерных комплексов и катион-радикалы мономерных комплексов виологенов. Наиболее эффективно протекает реакция фотоокисления красителей в ацетонитриле.

Ключевые слова: тиакарбоцианины, виологены, кукурбит[8]урил, супрамолекулярные комплексы, замедленная флуоресценция, фосфоресценция, триплетное состояние, фотоокисление

DOI: 10.31857/S0023119324050053 EDN TXUVIA

ВВЕДЕНИЕ

Реакция фотоокисления относится к числу важных фотопревращений органических и биологических веществ, играющих существенную роль во многих жизненно важных процессах, таких как фотосинтез. В настоящее время значительное внимание уделяется изучению фотоники супрамолекулярных систем на основе красителей и их комплексов. Среди различных классов органических красителей особое значение и интерес представляют полиметиновые красители, играющие важную роль в процессе регистрации информации [1]. Структура и электронная конфигурация молекул полиметинов обуславливают их склонность к образованию димеров и ассоциатов более высокого порядка (*J*- и *H*-агрегаты) [1–3]. Димеры полиметинов обнаруживают тенденцию к образованию супрамолекулярных комплексов с молекулами

кавитандов – кукурбит[7,8]урилами [4, 5]. Для димеров полиметиновых красителей и их комплексов характерна способность к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние, к термически активированной замедленной флуоресценции и фосфоресценции [4, 5]. Полиметиновые красители проявляют также способность к реакции фотопереноса электрона, лежащей в основе спектральной сенсibilизации [1]. Ранее нами был рассмотрен ряд вопросов фотоники димеров сульфопроизводных полиметиновых красителей, и было показано, что димеры вступают в реакцию фотопереноса электрона [6]. Кроме того, димерные комплексы полиметинов с кукурбит[8]урилом также вступают в реакцию фотоокисления с *n*-нитроацетофеноном и *m*-динитробензолом [4, 5, 7]. В настоящей работе представлены результаты изучения реакции фотоокисления виологенами тиакарбоцианиновых

красителей в ацетонитриле, а также их димерных комплексов с кукурбит[8]урилом в воде. Использование виологенов в качестве акцепторов электрона обусловлено их способностью к образованию комплексов с кукурбит[8]урилом [8, 9], что позволяет изучать реакцию фотоокисления супрамолекулярных комплексов тиакарбоцианинов супрамолекулярными комплексами виологенов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили с тиакарбоцианиновыми красителями – йодидами 3,3'-диэтил-9-метилтиакарбоцианина (Кр1) и 3,3'-диэтилтиакарбоцианина (Кр2), синтезированными в ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТе, а также их димерными комплексами с кукурбит[8]урилом (Aldrich). В качестве акцепторов электрона использовали виологены: метилвиологен (МВ), *n*-хлорфенилвиологен (С1-ФВ) и *n*-цианфенилвиологен (СN-ФВ).

Таблица 1. Структуры тиакарбоцианинов (Кр) и виологенов (В)

Кр			В	
Кр	R _{3,3'}	R ₉	В	R
Кр1	C ₂ H ₅	CH ₃	МВ	—CH ₃
Кр2	C ₂ H ₅	H	С1-ФВ	
			СN-ФВ	

В табл. 1 приведены структуры тиакарбоцианиновых красителей и виологенов. В качестве растворителей использовали ацетонитрил (Aldrich) и воду, очищенную с помощью системы Direct — Q3 Millipore. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453. Измерения кинетики затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции проводили на спектрофлуориметре Cary Eclipse при комнатной температуре. Измерение спектров триплет-триплетного поглощения и кинетики дезактивации триплетных состояний, а также спектров поглощения продуктов фотореакции и кинетики их превращений проводили на установке лазерной кинетической спектроскопии (нс-лазерный фотолиз) [10]. Измерения проводили в условиях, исключающих возбуждение виологенов источником зондирующего света. Обескислороженные растворы красителей облучали импульсами лазера на иттрий-алюминий

гранате (Nd: YAG, Solar, $\lambda = 532$ нм, длительность импульса 10 нс, энергия до 70 мДж). Удаление кислорода воздуха достигали путем барботирования раствора газообразным аргоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследовали реакцию фотоокисления мономеров тиакарбоцианиновых красителей (Кр) в триплетном состоянии виологенами (В) в ацетонитриле. В ацетонитриле и в воде красители и виологены находятся в виде катионов (Кр⁺) и дикатионов (В²⁺) соответственно. Реакция переноса электрона приводит к сокращению времени жизни триплетного состояния мономеров красителей и возникновению поглощения продуктов фотореакции: дикатион-радикала красителя (Кр2⁺) и катион-радикала виологена (В⁺).

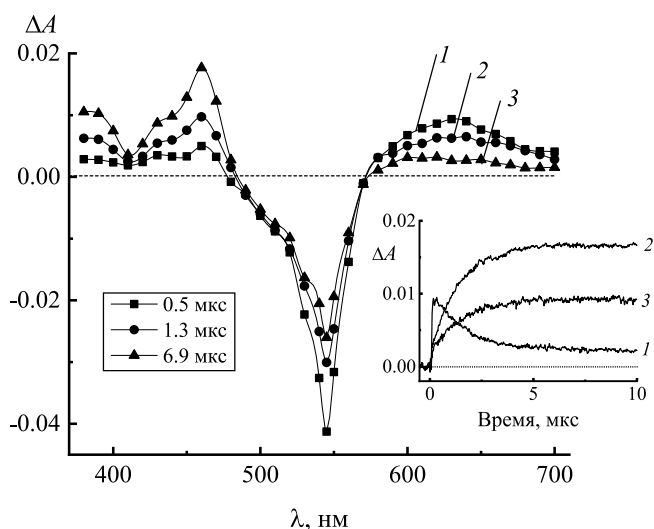


Рис. 1. Разрешенные во времени разностные спектры поглощения Кр1 (1×10^{-5} моль/л) в присутствии МВ (5×10^{-4} моль/л) в ацетонитриле. В рамке – время измерения спектров. На вставке – кинетические кривые дезактивации Т-состояния Кр1 в присутствии МВ при 630 нм (1) и кинетические кривые образования радикальных продуктов фотореакции: Кр1²⁺ при 460 нм (2) и МВ⁺ при 390 нм (3).

На рис. 1 приведены разностные спектры поглощения продуктов лазерного возбуждения Кр1 в присутствии МВ в ацетонитриле, измеренные к различным моментам времени после лазерного импульса. Полоса при 630 нм (кривые 1 и 2) относится к триплет-триплетному (Т-Т) поглощению Кр1, поглощение при 460 нм – к Кр1²⁺, поглощение при 390 нм и 605 нм обусловлено МВ⁺. Кривая 3 относится к спектру поглощения продуктов фотореакции. На вставке рис. 1 приведены кинетические кривые дезактивации триплетного состояния (Т-состояние) Кр1 в присутствии МВ (1)

Таблица 2. Константы скорости тушения k_q Т-состояния мономеров Кр1 и Кр2 виологенами в ацетонитриле и димерных комплексов $\text{Кр1}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{Кр2}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ мономерными комплексами $\text{В} \cdot \text{СВ}[8]$ в воде по данным лазерной кинетической спектроскопии (ЛКС), замедленной флуоресценции (ЗФл) и фосфоресценции (Фф)

Красители	k_q , л моль ⁻¹ с ⁻¹			Метод исследования
	Виологены			
	МВ	СI-ФВ	CN-ФВ	
Ацетонитрил				
Кр1	9.0×10^8	1.5×10^9	2.8×10^9	ЛКС
Кр2	4.6×10^8	8.7×10^8	1.2×10^9	ЛКС
Вода				
	МВ•СВ[8]	СI-ФВ•СВ[8]	CN-ФВ•СВ[8]	
Кр1 ₂ •2СВ[8]	1.4×10^8	2.0×10^8	5.6×10^8	Фф
		1.8×10^8	4.0×10^8	ЛКС
Кр2 ₂ •2СВ[8]	4.6×10^7	9.5×10^7	3.5×10^8	ЗФл

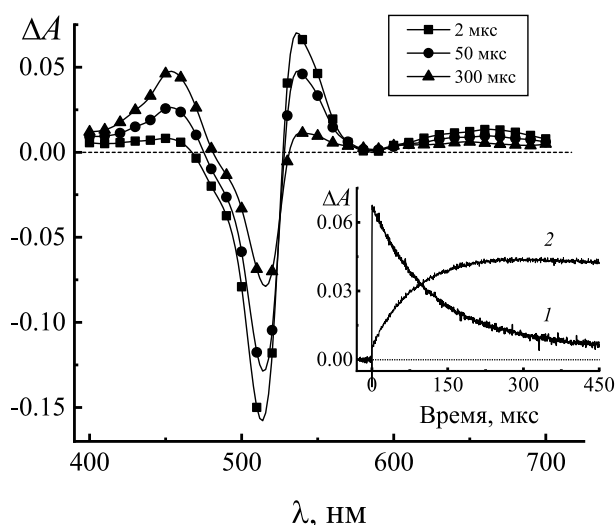


Рис. 2. Разрешенные во времени разностные спектры поглощения $\text{Кр1}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ в присутствии С1-ФВ•СВ[8]. В рамке – время измерения спектров. На вставке – кинетические кривые дезактивации Т-состояния $\text{Кр1}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ (1) в присутствии С1-ФВ•СВ[8] и кинетическая кривая образования радикальных продуктов фотореакции: $\text{Кр1}_2^{2+} \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{С1-ФВ}^{2+} \cdot \text{СВ}[8]$ (2). Концентрации: Кр1 – 1×10^{-5} моль/л, С1 – ФВ – 1×10^{-5} моль/л, СВ[8] – 4×10^{-5} моль/л.

и кинетические кривые образования радикальных продуктов Кр1^{2+} (2) и МВ^{2+} (3). Значения констант скорости тушения Т-состояния (k_q) Кр1 и Кр2 виологенами представлены в табл. 2. Значения k_q для Кр1 превышают значения для Кр2, что может быть связано с различиями в значениях потенциалов окисления Кр1 и Кр2, как это было показано для тиакварбоцианинов [11]. Из табл. 2 также следует, что значения k_q для Кр1 и Кр2 в ацетонитриле увеличиваются при переходе от МВ к С1-ФВ и СN-ФВ, что обусловлено изменением потенциалов восстановления в ряду виологенов [12].

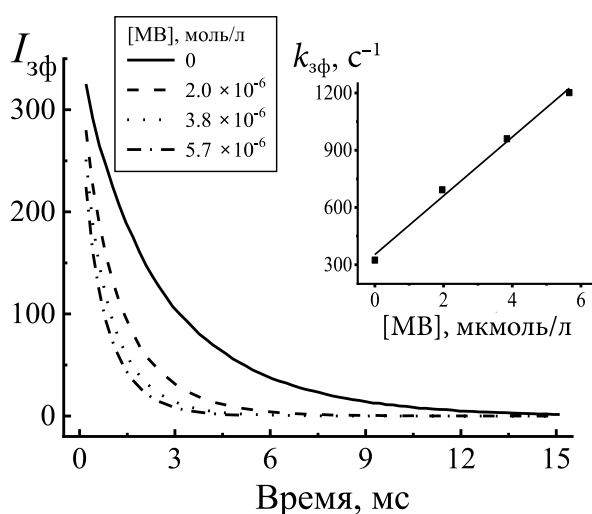


Рис. 3. Кинетические кривые затухания замедленной флуоресценции $\text{Кр2}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ в присутствии МВ. На вставке – графическое определение константы скорости тушения замедленной флуоресценции комплексом МВ•СВ[8]. В рамке – концентрация МВ. Концентрация Кр2 – 1.2×10^{-6} моль/л, концентрация СВ[8] – 5×10^{-5} моль/л.

На втором этапе исследовали реакцию фотоокисления димерных комплексов Кр1 и Кр2 с кукурбит[8]урилом (СВ[8]) в триплетном состоянии мономерными комплексами виологенов с СВ[8]. Тиакварбоцианиновые красители в воде способны к образованию димеров Кр1_2 и Кр2_2 . В присутствии СВ[8] димеры Кр1_2 и Кр2_2 образуют димерные комплексы $\text{Кр1}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{Кр2}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ состава 2:2 [5]. Образование мономерных комплексов $\text{В} \cdot \text{СВ}[8]$ было установлено в работах [8, 9] и подтверждено нашими исследованиями. Присутствие кукурбит[8]урила приводит к батохромному смещению полосы

поглощения виологенов на 3–6 нм, усилению флуоресценции в два раза и гипсохромному сдвигу максимума флуоресценции С1-ФВ на 20 нм, а также к bathochromному сдвигу флуоресценции СN-ФВ на 9 нм. Метилвиологен практически не флуоресцирует. Исследование реакции фотоокисления проводили при избытке СВ[8].

При фотоокислении димерных комплексов $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ мономерными комплексами $\text{В} \cdot \text{СВ}[8]$ наблюдали сокращение времени жизни Т-состояния димерных комплексов с одновременным образованием продуктов фотореакции: $\text{Kp}_2^{3+} \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{В}^+ \cdot \text{СВ}[8]$. На рис. 2 приведены разностные спектры продуктов лазерного возбуждения $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$ в присутствии С1-ФВ-СВ[8] в воде. Полосы при 550 и 660 нм относятся к триплет-триплетному поглощению $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$, поглощение при 460 нм — к суммарному поглощению продуктов фотореакции: $\text{Kp}_1^{3+} \cdot 2\text{СВ}[8]$ и С1-ФВ $^+$ -СВ[8]. На вставке рис. 2 приведены кинетические кривые дезактивации Т-состояния димерного комплекса $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и образования радикальных продуктов реакции.

Реакцию фотоокисления димерных комплексов красителей мономерными комплексами $\text{В} \cdot \text{СВ}[8]$ изучали также по затуханию фосфоресценции $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и термически активированной замедленной флуоресценции $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ при комнатной температуре.

На рис. 3 приведены кинетические кривые затухания замедленной флуоресценции $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ в присутствии мономерного комплекса $\text{МВ} \cdot \text{СВ}[8]$. На вставке — графическое определение константы скорости тушения замедленной флуоресценции $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ комплексом $\text{МВ} \cdot \text{СВ}[8]$. Значения констант скорости тушения Т-состояния димерных комплексов $\text{Kp}_1 \cdot 2\text{СВ}[8]$ и $\text{Kp}_2 \cdot 2\text{СВ}[8]$ мономерными комплексами виологенов, найденные по данным замедленной флуоресценции, фосфоресценции и тушения Т-состояния, приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что для димерных комплексов Kp_1 константы скорости тушения Т-состояния и затухания фосфоресценции близки и в 2–3 раза превышают значения константы скорости затухания замедленной флуоресценции димерных комплексов Kp_2 .

Выражение для эффективности фотопереноса электрона Φ имеет вид:

$$\Phi = \varphi_T \frac{k_q[\text{В}]}{k_q[\text{В}] + 1/\tau_T},$$

где φ_T — квантовый выход интеркомбинационной конверсии в Т-состояние, τ_T — время жизни молекул в Т-состоянии, $[\text{В}]$ — концентрация виологена.

Ранее нами было показано [4, 5], что комплексообразование с СВ[8] приводит к увеличению φ_T и τ_T димеров в воде по сравнению с мономерами в ацетонитриле, что, в свою очередь, способствует увеличению эффективности переноса электрона. Однако согласно табл. 2 значения константы k_q скорости тушения Т-состояния красителей виологенами в ацетонитриле в 5–10 раз превышают значения k_q Т-состояния димерных комплексов мономерными комплексами виологенов с СВ[8]. Одной из причин уменьшения k_q является влияние СВ[8] на значение диффузионной константы, что проявляется в затруднении образования комплексов встреч при диффузии компонентов. Кроме того, комплексообразование с курбитурилами способствует изменению окислительно-восстановительных потенциалов[8], что влияет на значение константы скорости переноса электрона в комплексе встреч.

ВЫВОДЫ

1. Мономеры тиакарбоцианинов Kp_1 и Kp_2 вступают в реакцию фотоокисления виологенами в ацетонитриле с образованием дикатион-радикалов красителей и катион-радикалов виологенов. Значения константы скорости тушения триплетного состояния мономеров лежат в интервале $4.6 \times 10^8 - 2.8 \times 10^9$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ и увеличиваются при переходе от метилвиологена к *n*-хлорфенил- и *n*-цианфенилвиологену, что обусловлено изменением потенциалов восстановления в ряду виологенов.
2. Тиакарбоцианины образуют в воде димерные комплексы с СВ[8], способные к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние, в котором вступают в реакцию фотоокисления мономерными комплексами виологенов с СВ[8]. Реакция фотоокисления сопровождается тушением виологенами триплетного состояния димерных комплексов с константами скорости в интервале $5.0 \times 10^7 - 1.2 \times 10^8$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, зависящими от значения окислительно-восстановительного потенциала виологена.
3. Значения констант скорости тушения Т-состояния димерных комплексов красителей мономерными комплексами виологенов ниже значений констант скорости тушения Т-состояния мономеров красителей виологенами в ацетонитриле.
4. Значения констант скорости тушения Т-состояния мономеров и димерных комплексов Kp_1 виологенами превышают в 1.5–3 раза значение констант скорости тушения Т-состояния Kp_2 .

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проведена в рамках выполнения госзадания НИЦ «Курчатовский институт» в части проведения спектрально-кинетических измерений и Российского научного фонда (проект № 22_13_00064) в части выполнения исследования методом спектрофлуорометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса, 4-е издание, Л.: Химия, 1980. 672 с.
1. Качковский А.Д. Строение и цвет полиметиновых красителей, Киев: Наукова Думка, 1989. 231 с.
2. Шапиро Б.И. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 484.
3. 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.
4. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В., Авакян В.Г., Федотова Т.В., Гутров В.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 2. С. 199.
5. Чибисов А.К., Славнова Т.Д., Гёрнер Х. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1. С. 26.
6. Федотова Т.В., Захарова Г.В., Чибисов А.К. // Оптика и спектр. 2022. Т. 130. Вып. 5. С. 675.
7. Jeon W.S., Kim H.-J., Lee C., Kim K. // Chem. Commun. 2002. P. 1829.
8. Biedermfnn F., Scherman A. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 2842.
9. Атабекян Л.С., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 2. С. 122.
10. Альперович М.А., Лифшиц Э.Б. // Успехи научн. фотогр. 1989. Т. 25. С. 51.
11. Савин В.М., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 8. № 5. С. 584.

VIOLOGEN PHOTOOXIDATION OF THIACARBOCYANINE DYES AND THEIR SUPRAMOLECULAR COMPLEXES WITH CUCURBIT[8]URIL

G. V. Zakharova^a*, T. V. Fedotova^{a***}, A. K. Chibisov^{a**}

^a“Kurchatov Institute” National Research Center, Kurchatov Complex “Crystallography and Photonics”,
Photochemistry Center Department, Moscow, 119421 Russia

*E-mail: gvzakharova@gmail.com

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

***E-mail: tatyana.fedotova@phystech.edu

The photooxidation reaction of 3,3'-diethyl-9-methylthiacarbocyanine and 3,3'-diethylthiacarbocyanine by viologenes (methyl viologenes, *p*-chlorophenyl viologenes, *p*-cyanophenyl viologenes) in acetonitrile and their dimeric complexes with cucurbit[8]uril by monomeric complexes of viologenes in presence of cucurbit[8]uril in water has been studied. The products of photooxidation of dye monomers in acetonitrile are dye dication-radicals and cation-radicals of viologenes. The photooxidation of dimeric complexes produces trication radicals of dimeric complexes and cation radicals of monomeric complexes of viologenes. The most efficient reaction is the photooxidation of dyes in acetonitrile.

Keywords: thiacarbocyanines, viologenes, cucurbit[8]uril, supramolecular complexes, delayed fluorescence, phosphorescence, triplet state, photooxidation

REFERENCES

1. James, T.L. The Theory of the Photographic Process, Chemistry, 1980. 672 p.
1. Kachkovsky A.D. Structure and colour of polymethine dyes, Kiev: Naukova Dumka, 1989. 231 p.
2. Shapiro, B.I. //Usp. Khim., 2006, vol. 75, p. 484.
3. Chibisov, A.K., Alfimov, M.V., Zakharova, G.V., Atabekyan, L.S., Avakyan, V.G., and Plotnikov, V.G. // High Energy Chem., 2017, vol. 51, iss. 6, p. 480.
4. Chibisov, A.K., Alfimov, M.V., Zakharova, G.V. et al. // Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim., 2022, no. 2, p. 199.
5. Chibisov, A.K., Slavnova, T.D., and Görner, H. // Nanotechnol. Russ., 2008, vol. 3, Iss. 1, p. 26.
6. Fedotova, T.V., Zakharova, G. V., and Chibisov, A.K. // Optics and Spectrum. 2022. V. 130. Iss. 5. P. 675.
7. Jeon W.S., Kim H-J., Lee C. // Kim K., Chem. Commun. 2002. P. 1829.
8. Biedermfnn F., Scherman A.J. // Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 2842.
9. Atabekyan, L.S., Chibisov A.K. // High Energy Chem., 2007, vol. 41, iss. 5, p. 122.
10. Alperovich M.A., Lifshitz E.B. // Uspekhi nauchnoi fotografii. (Advances in scientific photogrpahy) 1989. V. 25. P. 51.
11. Savin V.M., Chibisov A.K. // High Energy Chemistry. 1989. V. 8. Iss. 5. P. 584.