

УДК 541.14+543.42

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БИС-ТИАКАРБОЦИАНИНА В ПРИСУТСТВИИ КУКУРБИТ[7,8]УРИЛОВ В ВОДЕ

© 2023 г. Т. В. Федотова^{1,2}, Г. В. Захарова^{1,*}, член-корреспондент РАН А. К. Чибисов^{1,2}

Поступило 14.10.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принято к публикации 14.12.2022 г.

Исследовано влияние кукурбит[7,8]урилов на спектрально-люминесцентные свойства бис-тиакарбоцианина (бис-ТКЦ) на основе перхлората 3,3'-диметилтиакарбоцианина (ТКЦ) в воде. Установлено существование двух форм бис-ТКЦ, поглощающих в длинноволновой и коротковолновой областях. Форма, поглощающая в длинноволновой области, по своим свойствам близка к мономеру ТКЦ (мономерная форма), тогда как форма, поглощающая в коротковолновой области, проявляет свойства нефлуоресцирующего димера ТКЦ (димерная форма). Влияние кукурбит[7,8]урилов проявляется в сдвигах максимумов полос в спектрах поглощения и флуоресценции, в увеличении интенсивности флуоресценции мономерной и димерной форм, а также в наличии термически активированной замедленной флуоресценции димерной формы в обескислороженных растворах при комнатной температуре. Полученные по спектрально-люминесцентным измерениям результаты указывают на способность бис-ТКЦ вступать в реакцию комплексообразования с кукурбит[7,8]урилами.

Ключевые слова: тиакарбоцианин, бис-тиакарбоцианин, кукурбит[7,8]урилы, поглощение, флуоресценция, замедленная флуоресценция

DOI: 10.31857/S2686953523700188, **EDN:** EWMARE

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что тиакарбоцианиновые красители в органических растворителях существуют в виде мономеров [1–3]. В водных растворах тиакарбоцианины проявляют способность к формированию димеров (“водные димеры”) как простейших супрамолекулярных систем, образованных за счет гидрофобных взаимодействий [1, 4, 5]. Для “водных димеров” характерно отсутствие *транс-цис*-фотоизомеризации, а также увеличение выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное

состояние и уменьшение времени жизни триплетных молекул [6]. Было показано, что димеризация усиливается в присутствии кавитандов — кукурбитурилов. Кукурбит[*n*]урилы — молекулы-кавитанды, представляющие собой молекулярные контейнеры, построенные из гликоурильных фрагментов, соединенных между собой метиленовыми мостиками. Благодаря большому отрицательному заряду на карбонильных порталах кукурбитурилы способны образовывать комплексы “гость–хозяин” с положительно заряженными органическими молекулами. Комплексообразование органических флуорофоров с кукурбитурилами обычно проявляется в значительном усилении флуоресценции [7]. Кукурбит[7,8]урилы образуют с тиаккарбоцианинами димерные комплексы различного состава [8, 9]. Для димерных комплексов характерно увеличение времени жизни молекул в триплетном состоянии, а также возникновение замедленной флуоресценции и фосфоресценции при комнатной температуре [8, 9]. Наряду с “водными димерами” возможно получение ковалентно-связанных димеров (бис-цианинов), в которых молекулы соединены, в част-

¹Центр фотохимии Российской академии наук, Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, 11942 Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт” (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия

*E-mail: gvzakharova@gmail.com

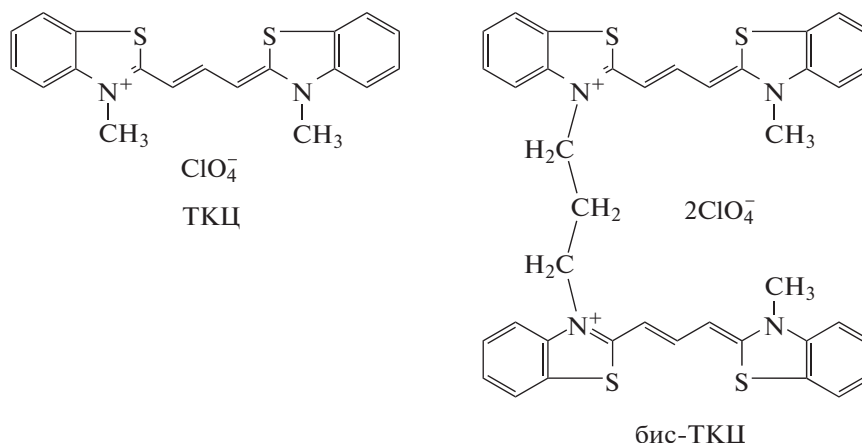


Рис. 1. Структурные формулы ТКЦ и бис-ТКЦ.

ности, с помощью метиленовых групп. Для бис-цианинов характерно расщепление нижнего синглетно-возбужденного уровня, что проявляется в наличии двух полос в спектре поглощения [2, 3, 10, 11]. Для бис-цианинов имеют место заметное усиление интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и уменьшение времени жизни триплетных молекул [12]. В литературе отсутствуют сведения о влиянии кукурбитурилов на фотопроцессы в бис-цианинах. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния кукурбит[7,8]урилов на спектрально-люминесцентные свойства бис-тиакарбоцианина на основе 3,3'-диметилтиакарбоцианина в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования проводили с бис-красителем ангулярного строения на основе 3,3'-диметилтиакарбоцианина перхлората (ТКЦ), в котором хромофоры ковалентно связаны с помощью трех метиленовых групп (бис-ТКЦ) (рис. 1).

ТКЦ и бис-ТКЦ были синтезированы по методике, описанной в [13]. В качестве кавитанда использовали кукурбит[7,8]урилы (КБ7, КБ8) (Aldrich). Измерения проводили в метаноле (Aldrich) и в воде, очищенной с помощью системы Direct-Q3 Millipore (Германия). Растворы готовили путем добавления к водному раствору 2–3 мкл насыщенного раствора красителя в диметилсульфоксиде (Aldrich). Концентрация растворов красителей составляла $(1.8\text{--}2.7) \times 10^{-6}$ моль л⁻¹. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453 (США). Люминесцентные измерения выполняли на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Австралия). Спектры замедленной флуоресценции регистрировали через 100 мкс после прекращения излучения импульсной лампы как источника возбуждения (опция спектрофлуориметра). Кислород воздуха удаляли

продувкой раствора газообразным аргонном. Спектрально-люминесцентные измерения выполняли при комнатной температуре.

Характерной особенностью ряда бис-цианинов является наличие двух полос в спектрах поглощения [2, 3, 10], обусловленных расщеплением полосы поглощения бис-цианинов на полосы с более высокой (переход $S_0 \rightarrow S'_1$) и более низкой (переход $S_0 \rightarrow S''_1$) энергиями, что объясняется в рамках экситонной теории, разработанной для молекулярных кристаллов [14]. На рис. 2 приведены спектры поглощения бис-ТКЦ в метаноле и воде. В метаноле спектр поглощения характеризуется двумя максимумами при 517 и 558 нм (спектр 1). Положение длинноволнового максимума практически совпадает с положением максимума в спектре поглощения ТКЦ (556 нм). Отношение величин поглощения коротковолнового (A_1) и длинноволнового (A_2) максимумов составляет $A_1/A_2 = 0.88$. В водном растворе, по сравнению с раствором в метаноле, происходит гипсохромное смещение коротковолнового максимума поглощения на 7 нм и длинноволнового — на 3 нм. Величина гипсохромного сдвига длинноволновых максимумов совпадает с гипсохромным сдвигом максимума поглощения ТКЦ. В воде (спектр 2) значение поглощения коротковолнового максимума увеличивается относительно длинноволнового ($A_1/A_2 = 2.6$). Кроме того, в спектре поглощения бис-ТКЦ в воде наблюдается коротковолновое плечо при 485 нм, поглощение которого возрастает с ростом концентрации красителя. Последнее указывает на возможность образования в воде димеров бис-ТКЦ.

Согласно [11], в водных растворах спектры поглощения бис-тиакарбоцианинов как ангулярного, так и клеточного строения подобны спектру поглощения димеров ТКЦ. Следовательно, при изучении спектральных свойств бис-тиакарбоци-

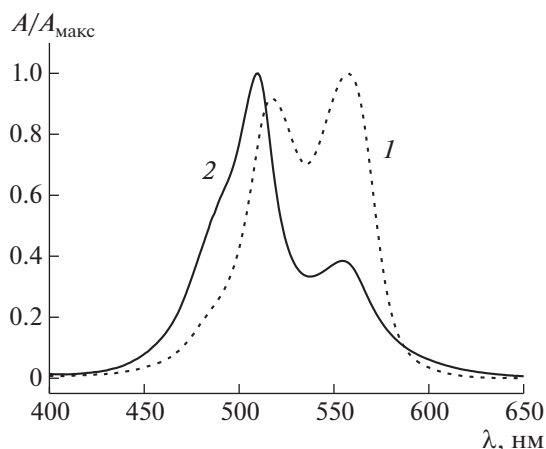


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения бис-ТКЦ в метаноле (спектр 1) и в воде (спектр 2).

анинов правомерно использовать методы и подходы, используемые при исследовании свойств “водных димеров”, образованных в результате самосборки мономеров тиакарбоцианинов в воде.

В настоящей работе были измерены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции бис-ТКЦ в метаноле и в воде. На рис. 3 приведены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции бис-ТКЦ в воде. Спектр флуоресценции характеризуется одним максимумом, расположенным при 570 нм (спектр 1), что близко к положению максимума флуоресценции ТКЦ (567 нм). Положение максимума флуоресценции остается неизменным при возбуждении как в коротковолновой (спектр 2), так и в длинноволновой (спектр 1) полосе поглощения. При этом более интенсивную флуоресценцию наблюдали при возбуждении в длинноволновой полосе с меньшей величиной поглощения.

В спектре возбуждения флуоресценции (спектр 3) присутствует только один максимум, положение которого совпадает с положением длинноволнового максимума в спектре поглощения. Аналогичные результаты были получены для бис-ТКЦ в метаноле. Полученные результаты указывают на существование как в воде, так и в метаноле двух форм бис-ТКЦ — флуоресцирующей, поглощающей в длинноволновой, и нефлуоресцирующей, поглощающей в коротковолновой областях. Равновесие между формами зависит от полярности растворителя и смещается в сторону нефлуоресцирующей формы при переходе от метанола к воде (рис. 2). Флуоресцирующей форме присущи свойства мономера ТКЦ (мономерная форма, МФ), тогда как нефлуоресцирующая форма проявляет свойства димера (димерная форма, ДФ) с плоскопараллельным расположением хромофоров. Согласно [15], в димерах со строго плоскопараллельным расположением мо-

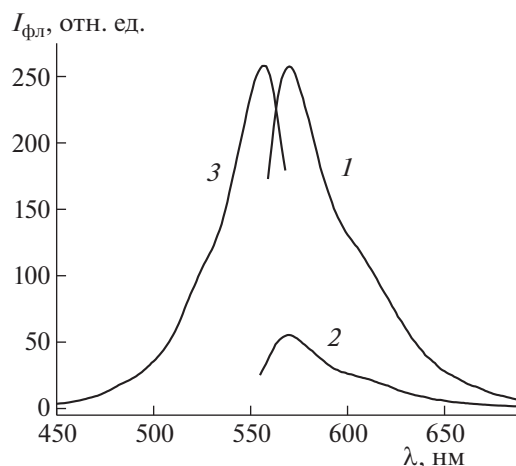


Рис. 3. Спектры флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 550$ нм (спектр 1), $\lambda_{\text{возб}} = 510$ нм (спектр 2) и спектр возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{набл}} = 580$ нм (спектр 3) бис-ТКЦ в воде.

номеров электронный переход на нижний расщепленный уровень возбужденного состояния $S_0 \rightarrow S'_1$ запрещен правилами отбора, и в спектре поглощения проявляется только переход $S_0 \rightarrow S''_1$, которому соответствует коротковолновая полоса поглощения. Также димеры со строго плоскопараллельным расположением хромофоров не флуоресцируют вследствие запрета перехода $S'_1 \rightarrow S_0$. Последнее объясняет отсутствие коротковолнового максимума в спектре возбуждения флуоресценции бис-ТКЦ.

В обескислороженных водных растворах бис-ТКЦ была зарегистрирована малоинтенсивная термически активированная замедленная флуоресценция ДФ при комнатной температуре. Хорошо известно [16, 17], что кислород является эффективным тушителем триплетного состояния и уменьшает скорость обратного интеркомбинационного перехода из триплетного в флуоресцирующее синглетно-возбужденное состояние. В связи с этим удаление кислорода из насыщенного воздухом раствора является необходимым условием регистрации термически активированной замедленной флуоресценции. Максимум спектра замедленной флуоресценции ДФ расположен при 638 нм и батохромно смещен относительно максимума флуоресценции ТКЦ на 70 нм. Батохромное смещение максимума флуоресценции димеров относительно максимума флуоресценции мономеров является характерным для димеров. Максимум спектра возбуждения замедленной флуоресценции (518 нм) близок к максимуму поглощения ДФ бис-ТКЦ. Таким образом, ДФ проявляет способность к флуоресценции, которая маскируется более интенсивной флуоресцен-

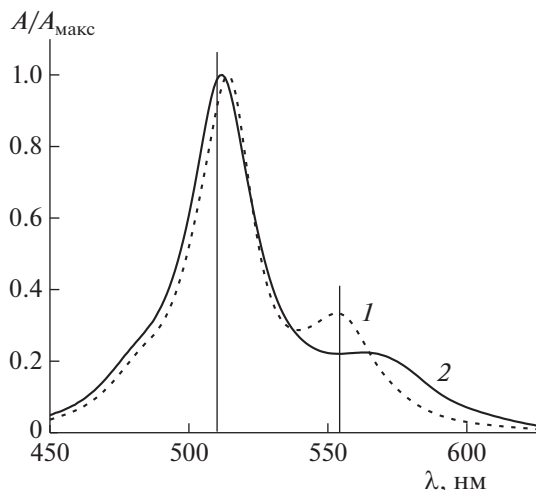


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения бис-ТКЦ (2.7×10^{-6} моль л $^{-1}$) в воде в присутствии КБ7 (1×10^{-3} моль л $^{-1}$) (спектр 1) и КБ8 (5×10^{-3} моль л $^{-1}$) (спектр 2). Вертикальными линиями отмечены максимумы поглощения бис-ТКЦ в отсутствие кавитандов.

цией МФ. Существование малоинтенсивной флуоресценции ДФ указывает на частичное снятие запрета перехода $S'_1 \rightarrow S_0$, и, следовательно, ДФ проявляет свойства димера с расположением хромофоров, близким к плоскопараллельному.

В присутствии кукурбитурилов в воде наблюдали изменения в величинах поглощения и в положении полос поглощения бис-ТКЦ. На рис. 4 приведены спектры поглощения бис-ТКЦ в воде в присутствии КБ7 и КБ8. При добавлении КБ7 (спектр 1) происходит bathochromное смещение коротковолнового максимума $\Delta\lambda_1$ на 5 нм, гипсохромное смещение длинноволнового максимума $\Delta\lambda_2$ на 2 нм, а также увеличение отношения A_1/A_2 до 3.0. При добавлении КБ8 (спектр 2) происходит bathochromное смещение как коротковолновой ($\Delta\lambda_1 = 3$ нм), так и длинноволновой ($\Delta\lambda_2 = 11$ нм) полос и увеличение отношения A_1/A_2 до 4.5. При добавлении кукурбитурилов в спектрах поглощения бис-тиакарбоцианина исчезает “димерное плечо” при 485 нм, что говорит о диссоциации димеров бис-ТКЦ в присутствии кавитандов. Наблюдаемые спектральные изменения указывают на комплексообразование между бис-ТКЦ и кавитандами [8, 9]. При этом преимущественно образуются комплексы с ДФ красителя.

Комплексообразование с кавитандами подтверждается люминесцентными измерениями. Влияние КБ8 на люминесцентные свойства бис-ТКЦ проявляется в bathochromном смещении максимума флуоресценции МФ на 7 нм и увеличении относительного выхода флуоресценции МФ примерно в 1.5 раза. Кроме того, в присутствии КБ8

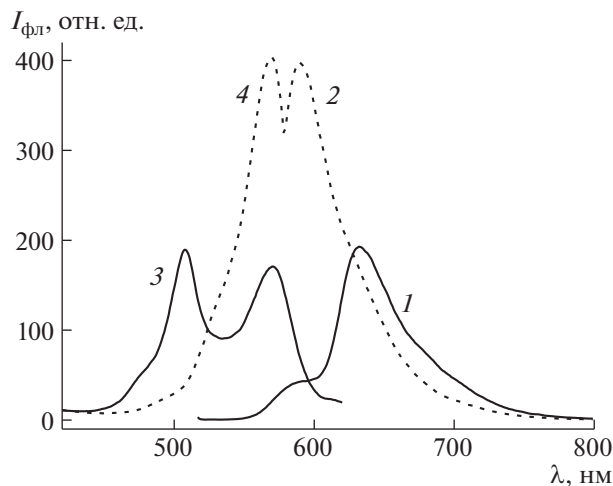


Рис. 5. Спектры флуоресценции (спектр 1 – $\lambda_{\text{возб}} = 508$ нм, спектр 2 – $\lambda_{\text{возб}} = 570$ нм) и возбуждения флуоресценции (спектр 3 – $\lambda_{\text{набл}} = 634$ нм, спектр 4 – $\lambda_{\text{набл}} = 590$ нм) бис-ТКЦ (1.8×10^{-6} моль л $^{-1}$) в воде в присутствии КБ8 (5×10^{-3} моль л $^{-1}$).

была зарегистрирована интенсивная флуоресценция ДФ. На рис. 5 представлены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции бис-ТКЦ в воде в присутствии КБ8 при возбуждении флуоресценции в полосе поглощения ДФ (спектр 1) и МФ (спектр 2) и регистрации флуоресценции ДФ (спектр 3) и МФ (спектр 4) красителя. Из сравнения спектров 1 и 2 следует, что спектр флуоресценции ДФ бис-ТКЦ bathochromно смещен относительно спектра флуоресценции МФ на 44 нм. В спектре 3 возбуждения флуоресценции наблюдается два максимума, при 508 и 570 нм, совпадающие по положению с максимумами в спектре поглощения ДФ и МФ бис-ТКЦ.

В отличие от КБ8, влияние КБ7 на флуоресценцию бис-ТКЦ проявляется в гипсохромном сдвиге максимума флуоресценции МФ на 2 нм и увеличении интенсивности флуоресценции МФ примерно в 4 раза.

В обескислороженных водных растворах в присутствии КБ7 и КБ8 наблюдали термически активированную замедленную флуоресценцию бис-ТКЦ, наиболее интенсивную в присутствии КБ8. Время затухания замедленной флуоресценции составляет 2.3 и 0.3 мс для комплексов бис-ТКЦ с КБ8 и КБ7 соответственно. Обнаруженная термически активированная замедленная флуоресценция бис-ТКЦ в присутствии КБ8 и КБ7 свидетельствует о способности комплексов бис-ТКЦ с кукурбит[7,8]урилами к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние.

Различие влияния КБ7 и КБ8 на спектрально-люминесцентные свойства бис-ТКЦ обусловлено различным составом и строением образующихся комплексов бис-ТКЦ с кукурбитурилами,

на что, в свою очередь, влияет размер полости кавитандов. Согласно [18], объем полости КБ7 составляет $279 \text{ \AA}^3$, а КБ8 — $479 \text{ \AA}^3$. Благодаря большому размеру полости КБ8 в нем могут находиться две молекулы красителя, как это было показано для димерных комплексов включения ТКЦ и его N-метил-замещенного с КБ8 [8, 19]. Следовательно, комплексообразование КБ8 происходит, главным образом, с ДФ бис-ТКЦ. В полости КБ7 может находиться только одна молекула ТКЦ, как это было установлено для комплексов N-этил-замещенного ТКЦ с КБ7 [20], и, следовательно, наиболее вероятным является взаимодействие КБ7 с МФ бис-ТКЦ.

ВЫВОДЫ

В работе установлено существование как в воде, так и в метаноле двух форм красителя, поглощающих в длинноволновой и коротковолновой областях. Форма, поглощающая в длинноволновой области, по своим свойствам близка к мономерам ТКЦ (мономерная форма), тогда как форма, поглощающая в коротковолновой области, проявляет свойства димера (димерная форма) с расположением хромофоров, близким к плоскопараллельному. Из анализа спектрально-люминесцентных данных установлен факт комплексообразования как мономерной, так и димерной форм с кукурбит[7,8]урилами. При этом комплексообразование с КБ8 приводит к увеличению интенсивности флуоресценции мономерной формы и возникновению интенсивной флуоресценции димерной формы, тогда как комплексообразование с КБ7 сопровождается, в основном, увеличением интенсивности флуоресценции мономерной формы. Обнаружение интенсивной флуоресценции димерной формы бис-ТКЦ в присутствии кавитандов указывает на изменение при комплексообразовании взаимного расположения хромофоров в молекуле красителя в пользу отличного от плоскопараллельного. При этом наиболее существенное отклонение от плоскопараллельного расположения происходит при комплексообразовании димерной формы с КБ8. Обнаружена термически активированная замедленная флуоресценция комплексов димерной формы бис-ТКЦ с КБ7 и КБ8, что указывает на способность к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» в

части исследования методом спектрофотометрии и Российского научного фонда (проект № 22-13-00064) в части люминесцентных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. 4-е изд. Л.: Химия, 1980. 672 с. (пер. с англ.: James T.H. The theory of the photographic process. 4th edn. New York: McMillan, 1977).
2. Качковский А.Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. Киев: Наукова Думка, 1989. 231 с.
3. Иценко А.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 8. С. 1708–1743.
<https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001116>
4. Южаков В.И. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 2007–2033.
<https://doi.org/10.1070/RC1979v048n11ABEH002430>
5. Шапиро Б.И. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 484–510.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001208>
6. Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 3. С. 239–248.
<https://doi.org/10.1134/S0018143907030071>
7. Koner A.L., Nau W.M. // Supramol. Chem. 2007. V. 19. № 1–2. P. 55–66.
<https://doi.org/10.1080/10610270600910749>
8. Чибисов А.К., Алфимов М.В., Захарова Г.В., Атабекян Л.С., Авакян В.Г., Плотноков В.Г. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 480–489.
<https://doi.org/10.7868/S0023119717060084>
9. 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. 199–211.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3398-1>
10. Куприанов А.И. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 7. С. 1283–1308.
<https://doi.org/10.1070/RC1971v040n07ABEH001942>
11. Herz A.H. // Photographic Sci. Eng. 1974. V. 18. № 3. P. 323–335.
12. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H., Sogulyaev Yu.A., Mushkalo I.L., Tolmachev A.I. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 3. P. 886–893.
<https://doi.org/10.1021/j100003a009>
13. Мушкало И.Л., Согуляев Ю.А., Толмачев А.И. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. С. 1177.
14. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1968. 296 с.
15. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. // Pure Appl. Chem. 1965. V. 11. № 3–4. P. 371–392.
<https://doi.org/10.1351/pac196511030371>
16. Guzman O.L.J., Kaufman F., Porter G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1973. V. 2. № 69. P. 708–720.
<https://doi.org/10.1039/F29736900708>

17. *Abdel-Shafi A.A., Worrall D.R.* // J. Photochem. Photobiol., A. 2005. V. 172. P. 170–179.
<https://doi.org/0.1016/j.jphotochem.2004.12.006>
18. *Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П.* // Усп. хим. 2002. Т. 71. № 9. С. 840–861.
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n09ABEH000748>
19. *Захарова Г.В., Авакян В.Г., Чибисов А.К., Алфимов М.В.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 210–215.
<https://doi.org/10.7868/80023119317030160>
20. *Атабекян Л.С., Авакян В.Г., Чибисов А.К.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 2. С. 152–158.
<https://doi.org/10.1134/S0018143911020020>

ABSORPTION AND LUMINESCENT PROPERTIES OF COVALENTLY LINKED BIS-THIACARBOCYANINES IN THE PRESENCE OF CUCURBIT[7,8]URILS IN WATER

T. V. Fedotova^{a,b}, G. V. Zakharova^{a,*}, and Corresponding Member of the RAS A. K. Chibisov^{a,b}

^a*Photochemistry Centre of “Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Science”, 119421 Moscow, Russian Federation*

^b*Moscow Institute of Physics and Technology, 141701 Dolgoprudny, Russian Federation*

^{*}*E-mail: gvzakharova@gmail.com*

The effect of cucurbit[7,8]urils on absorption and luminescent properties of bis-thiacarbocyanine (bis-TCC) based on 3,3'-dimethylthiacarbocyanine perchlorate (TCC) has been studied in water. The existence of two forms of bis-TCC which absorb in the long-wavelength and short-wavelength regions of the spectrum has been established. The properties of the form absorbing in the long-wavelength region are similar to that of the monomer of TCC (monomeric form), whereas the form which absorbs in the short-wavelength region exhibits the properties of a non-fluorescent dimer of TCC (dimeric form). The influence of cucurbit[7,8]urils manifests itself in shifts of the band maxima in the absorption and fluorescence spectra as well as in increase in the fluorescence intensity of the monomeric and dimeric forms, and also in the presence of thermally activated delayed fluorescence of the dimeric form in deoxygenated solutions at room temperature. Results obtained from the spectral and luminescent properties indicate the ability of bis-TCC to form complexes with cucurbit[7,8]urils.

Keywords: thiocarbocyanine, bis-thiacarbocyanine, covalently linked dyes, cucurbit[7,8]urils, absorption, fluorescence, delayed fluorescence