

Медянцев Евгений Сергеевич

**Моделирование и исследование сольватохромных,
ацидохромных, люминесцентных и нелинейно-оптических
свойств диметиламиносодержащих стироловых красителей**

Специальность 1.4.4 —
«Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории сенсорики отделения Центр фотохимии Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

Научный руководитель: к.х.н., доцент
Лобова Наталья Анатольевна

Официальные оппоненты: **Фамилия Имя Отчество,**
доктор физико-математических наук, профессор,
Не очень длинное название для места работы,
старший научный сотрудник

Фамилия Имя Отчество,
кандидат физико-математических наук,
Основное место работы с длинным длинным длин-
ным длинным названием,
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образо-
вательное учреждение высшего профессиональ-
ного образования с длинным длинным длинным
длинным названием

Защита состоится DD mmmmmmmm YYYY г. в XX часов на заседании диссер-
тационного совета Д 123.456.78 при Название учреждения по адресу: Адрес.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Название библиотеки.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения,
просьба направлять по адресу: Адрес, ученому секретарю диссертационного со-
вета Д 123.456.78.

Автореферат разослан DD mmmmmmmm YYYY года.
Телефон для справок: +7 (0000) 00-00-00.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 123.456.78,
д-р физ.-мат. наук

Фамилия Имя Отчество

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Тема диссертации является актуальной для физической химии органических систем, содержащих донорно- π -акцепторный фрагмент, нелинейной оптики и фотоники, поскольку разработка органических материалов с управляемыми спектрально-люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами требует установления связи между молекулярным строением хромофора, его локальным окружением и организацией вещества в конденсированной фазе. Для донорно- π -акцепторных стироловых красителей такая связь имеет принципиальное значение: их оптический отклик определяется внутримолекулярным переносом заряда, конформационной подвижностью, сольватацией, протонированием, супрамолекулярным связыванием и молекулярной организацией.

Диметиламиносодержащие стироловые красители DAST и DAQT являются удобными модельными объектами, поскольку сочетают выраженную донорно-акцепторную архитектуру, чувствительность к среде и способность проявлять люминесцентные и нелинейно-оптические свойства в микрокристаллическом состоянии. Комплексное сопоставление поведения таких систем в растворах, комплексах с циклодекстринами и кукурбит[n]урилами, а также в кристаллической фазе позволяет выявить факторы, управляющие излучательными и безызлучательными каналами релаксации и проявлением нелинейно-оптического отклика.

Степень разработанности темы исследования. К настоящему времени органические донорно-акцепторные хромофоры хорошо изучены как молекулярная основа материалов для нелинейной оптики. Для таких систем установлена связь между протяжённостью π -сопряжения, силой донорных и акцепторных фрагментов, внутримолекулярным переносом заряда и величинами линейного и нелинейно-оптического отклика [1]. В то же время показано, что переход от отдельной молекулы к материалу не сводится к прямому переносу молекулярной гиперполяризуемости на макроскопический отклик: существенное значение имеют симметрия кристалла, взаимная ориентация хромофоров, плотность упаковки и характер межмолекулярных взаимодействий [2]. Поэтому современное состояние области характеризуется переходом от поиска отдельных высокополяризуемых молекул к совместному рассмотрению молекулярного строения, электронного возбуждения и организации вещества в конденсированной фазе.

Для push-pull-хромофоров, включая стироловые и гемицианиновые красители, подробно исследованы процессы внутримолекулярного переноса заряда, влияние конформационной подвижности на спектры поглощения и флуоресценции, а также формирование скрученных состояний с переносом заряда. В литературе показано, что ГИСТ- и родственные электронно-конформационные состояния могут определять положение полос эмиссии, квантовый выход, времена жизни возбуждённого состояния и чувствительность флуоресценции к

вязкости и полярности среды [3]. Вместе с тем для ионных диметиламиносодержащих стирильных красителей сохраняется проблема однозначного сопоставления наблюдаемых спектральных полос с конкретными геометриями и электронными состояниями, поскольку экспериментальный отклик часто отражает вклад нескольких близких по энергии путей релаксации.

Значительное внимание уделяется также управлению фотофизическими свойствами красителей через внешнее и локальное микроокружение. Для циклодекстринов показана способность изменять фотохимические и фотофизические характеристики органических красителей за счёт включения в гидрофобную полость, ограничения подвижности и изменения локального окружения [4]. Для кукурбит[*n*]урилов, помимо эффекта инкапсуляции, важны жёсткость макроцикла, низкая поляризуемость полости и ион-дипольные взаимодействия катионов гостей с карбонильными портами, что позволяет существенно изменять флуоресцентные свойства и кислотно-основные равновесия красителей [5]. Однако большинство таких работ рассматривает супрамолекулярное связывание главным образом как способ изменения интенсивности флуоресценции или устойчивости красителя, тогда как его связь с электронным строением, путями релаксации и последующим переходом к конденсированной фазе изучена менее системно.

Таким образом, несмотря на значительный объём данных о донорно-акцепторных хромофорах, ПСТ-релаксации, супрамолекулярном связывании и органических нелинейно-оптических материалах, недостаточно разработанным остаётся комплексное описание одной группы ионных стирильных красителей на нескольких уровнях организации: от молекулярного строения и переноса заряда к влиянию растворителя, протонирования, кавитандов и кристаллической упаковки. Настоящая работа направлена на восполнение этого пробела за счёт совместного применения спектроскопических, квантово-химических и структурно-статистических подходов к исследованию диметиламиносодержащих стирильных красителей DAST, DAQT и их супрамолекулярных систем.

Целью диссертационной работы является выполнение научной работы полного цикла — от прогностического моделирования до потенциальной применимости. Этот процесс включает выявление закономерностей, связывающих молекулярное строение, локальное окружение (сольватное в виде растворителей и условно-жёсткое в виде молекул-кавитандов) и организацию в конденсированной фазе с оптическими, люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами диметиламиносодержащих стирильных красителей на примере DAST, DAQT и их супрамолекулярных систем.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства диметиламиносодержащих стирильных красителей в растворителях различной природы и установлено влияние среды на положение полос поглощения, форму спектров, интенсивность флуоресценции и характер релаксации возбуждённого состояния.

2. Установлено влияние изменения строения акцепторного фрагмента при переходе от пиридиниевого к хинолиниевому стироловому красителю на геометрию хромофора, распределение электронной плотности, сольватохромное поведение и проявление нелинейно-оптических свойств в микрокристаллическом состоянии.
3. Исследованы ацидохромные свойства диметиламиносодержащих стироловых красителей и определено, каким образом протонирование диметиламиногруппы изменяет донорно-акцепторное сопряжение, характер электронных переходов, спектры поглощения и флуоресценции.
4. Оценены возможности и ограничения квантово-химического моделирования при описании электронного строения, геометрической релаксации и спектральных характеристик нативных и протонированных форм исследуемых красителей.
5. Изучено комплексообразование DAST и DAQT с циклодекстринами и кукурбит[n]урилами и установлено влияние типа макроциклического кавитанда на спектрально-люминесцентные свойства, устойчивость комплексов и вероятные пути релаксации возбуждённого состояния.
6. Сопоставлено поведение исследуемых хромофоров в растворе, супрамолекулярном окружении и твёрдой фазе; выявлены факторы, определяющие изменение их оптического отклика при переходе от молекулярной системы к твёрдой фазе.
7. Проведено сравнительное исследование нелинейно-оптических и люминесцентных свойств микрокристаллических порошков DAST и DAQT и установлена связь наблюдаемых различий с молекулярным строением, конформационными особенностями и кристаллической организацией красителей.

Научная новизна: В диссертационной работе получены новые экспериментальные и расчётные данные о взаимосвязи молекулярного строения, локального окружения и упаковки в конденсированной фазе с оптическими, люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами диметиламиносодержащих стироловых красителей DAST и DAQT.

Установлено, что изменение строения акцепторного фрагмента при переходе от пиридиниевого к хинолиниевому красителю приводит к изменению конформационного поведения хромофора, сольватохромных свойств и нелинейно-оптического отклика в микрокристаллическом состоянии. Показано, что протонирование диметиламиногруппы является способом направленного изменения электронного строения донорно- π -акцепторной системы: оно ослабляет участие аминогруппы в сопряжении, изменяет распределение электронной плотности и характер электронных переходов.

Выявлены возможности и ограничения квантово-химического описания нативных и протонированных форм исследуемых красителей, связанные с различной ролью переноса заряда, торсионной релаксации и сольватационного окружения. Установлено, что циклодекстрины и кукурбит[n]урилы

по-разному изменяют локальное микроокружение хромофора и его спектрально-люминесцентные свойства: существенными факторами являются гидрофобное экранирование и пространственное ограничение.

Показано, что микрокристаллические порошки DAST и DAQT, несмотря на близкую донорно- π -акцепторную природу хромофоров, существенно различаются по соотношению генерации второй и третьей гармоник, что связано с особенностями молекулярного строения, конформационной подвижности и организации красителей в твёрдой фазе.

Практическая значимость Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о взаимосвязи молекулярного строения, локального окружения и организации в конденсированной фазе с оптическими, люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами диметиламиносодержащих стироловых красителей. Полученные результаты уточняют роль внутримолекулярного переноса заряда, конформационной подвижности, протонирования и сольватационного окружения в формировании спектрально-люминесцентных характеристик исследуемых донорно- π -акцепторных систем.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученных результатов при выборе и предварительной оценке органических донорно- π -акцепторных хромофоров, перспективных для задач нелинейной оптики, люминесцентной спектроскопии и многофотонного возбуждения. Предложенная экспериментально-теоретическая схема, основанная на сопоставлении спектральных данных, квантово-химического моделирования, супрамолекулярного связывания и поведения микрокристаллических порошков, может быть использована для анализа родственных стироловых красителей и их модифицированных форм.

Методология и методы исследования. В работе использован комплекс экспериментальных, расчётных и структурно-аналитических методов исследования. Спектрально-люминесцентные свойства красителей и их супрамолекулярных систем исследовали методами электронной спектроскопии поглощения, стационарной спектроскопии флуоресценции, спектроскопии возбуждения люминесценции и спектрального титрования. Константы кислотно-основных и ассоциативных равновесий определяли по изменениям спектральных характеристик при варьировании состава среды, кислотности раствора и концентрации компонентов. Для характеристики супрамолекулярного связывания использовали сопоставление данных спектрального титрования, ЯМР-спектроскопии и расчётного моделирования.

Электронное строение исследуемых красителей, геометрии основного и возбуждённых состояний, характер электронных переходов, распределение электронной плотности и спектральные характеристики моделировали методами DFT и TDDFT с учётом сольватационных эффектов. Для интерпретации природы электронных переходов использовали анализ молекулярных и натуральных переходных орбиталей, распределения электронной плотности и

электростатического потенциала. Для сопоставления расчётных и экспериментальных спектров применяли расчёт вертикальных электронных переходов и моделирование спектральных полос с учётом вибронного вклада.

Кристаллические структуры родственных ионных органических красителей анализировали на основе кристаллографических данных с учётом симметрии, взаимной ориентации хромофоров, особенностей межмолекулярной организации и упаковочных мотивов. Нелинейно-оптические и люминесцентные свойства микрокристаллических порошков DAST и DAQT исследовали методами регистрации генерации оптических гармоник и многофотонно-возбуждаемой люминесценции при фемтосекундном лазерном возбуждении.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Спектрально-люминесцентные свойства диметиламиносодержащих стироловых красителей DAST и DAQT в растворах определяются совместным влиянием донорно- π -акцепторного строения хромофора, внутримолекулярного переноса заряда, конформационной подвижности и природы среды, включая полярность, вязкость и специфические взаимодействия с окружением.
2. Протонирование диметиламиногруппы приводит к направленному изменению электронного строения стиролового хромофора: уменьшается участие аминогруппы в π -сопряжении, изменяются распределение электронной плотности, характер низкоэнергетических электронных переходов и спектрально-люминесцентные свойства красителя. Сопоставление экспериментальных данных с результатами DFT- и TDDFT-моделирования позволяет установить возможности и ограничения расчётного описания нативных и протонированных форм. Показано, что протонирование по диметиламиногруппе может отражаться на спектральных изменениях при комплексообразовании с кукурбит[7]урилом.
3. Комплексообразование DAST и DAQT с циклодекстринами и кукурбит[n]урилами сопровождается изменением спектрально-люминесцентных свойств, причём характер изменений определяется типом макроциклического кавитанда. Для циклодекстринов существенны размерная селективность, гидрофобное экранирование и пространственное ограничение фрагментов хромофора, тогда как для кукурбит[n]урилов значим вклад взаимодействия катионных участков молекулы-гостя с карбонильными порталами.
4. Изменение строения акцепторного фрагмента при переходе от пиридиниевого красителя DAST к хинолиниевому красителю DAQT приводит к изменению конформационного поведения, сольватохромных свойств и организации вещества в твёрдой фазе, что отражается на соотношении генерации второй и третьей гармоник люминесценции в микрокристаллических порошках. Проведённый анализ кристаллических структур

родственных ионных органических красителей с использованием геометрических дескрипторов упаковки показал, что взаимная ориентация хромофоров, характер слоистой организации, участие молекул растворителя и симметрия кристаллической структуры определяют предпосылки к проявлению или подавлению нелинейно-оптического отклика второго порядка.

5. Сопоставлены нелинейно-оптические и люминесцентные свойства микрокристаллических порошков DAST и DAQT. Показано, что DAST проявляет генерацию второй гармоники и люминесценцию, тогда как для DAQT преобладает многофотонно-возбуждаемая люминесценция при ослабленном вкладе второй гармоники. Различия в поведении порошков согласуются с различиями молекулярной геометрии, конформационной подвижности, кристаллической организации и симметрии упаковки. Микрокристаллические порошки DAST и DAQT могут быть использованы как модельные объекты для сравнительного исследования нелинейно-оптического и люминесцентного поведения родственных донорно- π -акцепторных красителей; различия их отклика определяются совокупностью молекулярного строения, конформационных особенностей и кристаллической организации.

Достоверность выводов и положений, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием апробированных экспериментальных и расчётных методик, воспроизводимостью спектроскопических данных, внутренней согласованностью результатов, полученных независимыми методами, а также сопоставлением расчётных и экспериментальных характеристик исследуемых систем. Надёжность интерпретации повышается за счёт комплексного характера работы, в которой квантово-химическое моделирование, спектроскопические измерения, анализ супрамолекулярного связывания и исследование кристаллической упаковки рассматриваются как взаимодополняющие источники информации.

Обоснованность выводов подтверждается корректностью применения современных физико-химических, спектрально-люминесцентных, структурно-аналитических и квантово-химических методов исследования; сопоставлением результатов моделирования с экспериментальными данными; использованием нескольких независимых типов данных для анализа одних и тех же систем; непосредственным участием соискателя в получении и обработке исходных экспериментальных данных; обсуждением результатов в научной печати и публикации основных положений работы в рецензируемых научных изданиях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на 11 российских и международных конференциях и форумах. Результаты работы докладывались в форме устных сообщений или стендовых докладов по следующим направлениям:

1. Комплексообразование стирильных красителей DAST и DAQT с макроциклическими кавитандами и влияние супрамолекулярного связывания на спектрально-люминесцентные свойства.
2. Поведение диметиламиносодержащих гемицианиновых красителей в нейтральных и кислых водных растворах.
3. Расчёт спектров поглощения и флуоресценции протонированных форм хромофора 4-DASPI методом ESD.
4. Нелинейно-оптические и люминесцентные свойства микрокристаллических порошков DAST и DAQT и их супрамолекулярных комплексов.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях

1. Mediantsev E., Dubinets N., Lobova N. Computational Approach to the Study of Acidochromic Properties of Donor- π -Acceptor Systems Based on Dimethylamino-Substituted Dyes With Intramolecular Charge Transfer // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2024. Vol. 124. No. 19. P. 100.
2. Medyantsev E. S., Lobova N. A., Koshkin A. V., Ivanov A. A. Effect of Structural Differences between Dimethylamine-Substituted Styrene Dyes of the Pyridine and Quinoline Series on Their Second- and Third-Order Nonlinearity in Microcrystalline Powders // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2024. Vol. 88. No. 9. P. 1490–1495.
3. Mediantsev E. S., Lobova N. A., Koshkin A. V., Lanin A. A., Ivanov A. A. Cascade excitation of luminescence and second harmonic generation in DAST crystalline powder // *Journal of Optical Technology*. 2024. Vol. 91. No. 4. P. 279–284.

Тезисы докладов и материалы конференций

1. Medyantsev E. S., Lobova N. A. Binding effect in supramolecular systems based on the styryl dye DAST // *Mendeleev-2021*. Saint Petersburg, 2021.
2. Медянцев Е. С., Шпотя В. А., Лобова Н. А. Фотофизические свойства диметиламино-замещённых стирильных красителей и протонированной формы их хромофора // *Труды 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Электроника, фотоника и молекулярная физика*. М.: МФТИ, 2021. С. 267–268.
3. Медянцев Е. С., Шпотя В. А., Лобова Н. А. Поведение хромофорных систем диметиламинозамещённых стирильных красителей в нейтральных и кислых водных растворах // *Сборник трудов конференции «Физика водных растворов»*. М.: ФИЦ «Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН», 2021. С. 77.
4. Медянцев Е. С., Шпотя В. А., Лобова Н. А. Фотофизические свойства диметиламино-замещённых стирильных красителей в протонированной и непротонированной формах // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». Секция «Химия»*. М.: Перо, 2022.
5. Медянцев Е. С., Шпотя В. А., Лобова Н. А. Фотофизические свойства диметиламино-замещённых стирильных красителей в протонированной и

непротонированной формах // *Химия, физика, биология: пути интеграции. Сборник тезисов докладов IX Всероссийской научной молодёжной школы-конференции*. М.: Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, 2022. С. 107–108.

6. Медянцев Е. С., Дубинец Н. О., Лобова Н. А. Исследование фотофизических свойств диалкиламинозамещённых красителей и их комплексов с кукурбит[7,8]урилами // *65-я Всероссийская научная конференция МФТИ*. Москва; Долгопрудный, 2023.

7. Медянцев Е. С., Дубинец Н. О., Рыкова Е. А., Лобова Н. А. Исследование фотофизических свойств диметиламинозамещённых стироловых красителей и их комплексов с кукурбит[7,8]урилами // *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»*. М., 2023.

8. Медянцев Е. С., Дубинец Н. О., Лобова Н. А. Диалкиламинозамещённые красители и их комплексы как перспективные системы для лазеров терагерцового диапазона // *Тезисы докладов Российской конференции и школы молодых учёных по актуальным проблемам полупроводниковой фотозлектроники*. Новосибирск: Перо; ИФП СО РАН, 2023.

9. Medyantsev E. S. Calculation of absorption and fluorescence spectra for the protonated forms of the 4-DASPI dye chromophore using the ESD method // *Первая Всероссийская конференция по компьютерному материаловедению*. Сколково, 2023. doi: 10.13140/RG.2.2.31938.56001.

10. Медянцев Е. С., Лобова Н. А., Иванов А. А. Исследование фотофизических свойств красителей, перспективных для нелинейной оптики // *66-я Всероссийская научная конференция МФТИ*. М., 2024.

11. Медянцев Е. С., Лобова Н. А., Иванов А. А. Исследование фотофизических свойств красителей, перспективных для нелинейной оптики // *X Юбилейный Всероссийский форум молодых исследователей «ХимБиоSeasons 2024»*. Калининград, 2024.

Личный вклад. Личный вклад соискателя в работах с соавторами заключается в постановке и уточнении исследовательских задач, планировании и проведении спектроскопических измерений, математической обработке спектральных данных, расчёте кислотно-основных и ассоциативных равновесий по результатам спектрального титрования, выполнении квантово-химического моделирования молекул, супрамолекулярных комплексов и модельных кристаллических фрагментов, анализе электронных переходов, спектральных характеристик, распределения электронной плотности и параметров межмолекулярного взаимодействия.

В публикациях [1–3] соискатель участвовал в получении и интерпретации спектрально-люминесцентных данных, анализе нелинейно-оптического поведения микрокристаллических порошков DAST и DAQT, проведении квантово-химического моделирования и сопоставлении расчётных результатов с экспериментом, анализе супрамолекулярного связывания, ацидохромных

и спектральных эффектов, формулировании выводов и подготовке материалов к публикации.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 14 печатных изданиях, 3 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 3 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 11 — в тезисах докладов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и приложений. Полный объём диссертации составляет 181 страниц, включая 72 рисунка и 28 таблиц. Список литературы содержит 119 наименований.

Содержание работы

Содержание работы выстроено в той же последовательности, что и доклад: от обоснования выбора донорно– π –акцепторных красителей как платформы органических нелинейно-оптических материалов к молекулярной фотофизике, влиянию среды и протонирования, супрамолекулярному микроокружению, кристаллической организации и НЛЮ-отклику микрокристаллических порошков.

Донорно– π –акцепторные красители как платформа НЛЮ-материалов

Органические донорно– π –акцепторные красители представляют интерес как молекулярно настраиваемая платформа нелинейно-оптических материалов. Для таких систем существенны как процессы второго порядка, включая генерацию второй гармоники и электрооптический отклик, так и процессы третьего порядка, включая двухфотонное поглощение и многофотонно возбуждаемую флуоресценцию. В отличие от жёстких неорганических кристаллов, органические хромофоры позволяют варьировать донорный и акцепторный фрагменты, длину и геометрию π -моста, а также управлять свойствами за счёт растворителя, супрамолекулярного окружения и кристаллической упаковки.

В качестве объектов исследования выбраны два родственных катионных стирловых красителя DAST и DAQT. Оба соединения имеют донорно– π –акцепторное строение, но различаются акцепторным фрагментом: DAST содержит пиридиниевый акцептор, а DAQT — бензаннелированный хинолиниевый акцептор. Это позволяет проследить, как локальное изменение структуры

акцептора отражается на конформационном поведении, сольватохромизме, комплексообразовании и НЛО-отклике.

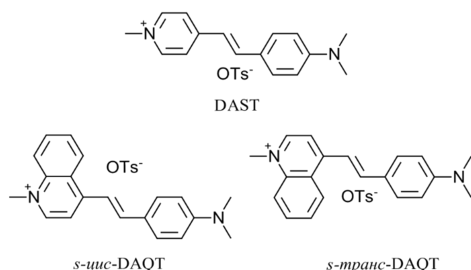


Рис. 1 — Структурные формулы DAST, *s*-цис- и *s*-транс-DAQT

Геометрическое сравнение показывает, что переход от DAST к DAQT почти не меняет продольную протяжённость хромофора, но увеличивает его поперечный размер с 7,44 до 9,20–9,30 Å и приводит к появлению двух конформационных форм DAQT (табл. 1). Это делает DAQT не просто более протяжённым аналогом DAST, а системой с иным стерическим профилем и дополнительными релаксационными возможностями.

Таблица 1 — Сравнительные размеры DAST и DAQT

Параметр	DAST	<i>s</i> -цис-DAQT	<i>s</i> -транс-DAQT
Длина, Å	16,96	16,84	17,19
Ширина, Å	7,44	9,20	9,30
Высота, Å	4,86	4,36	5,93

В работе также рассмотрены два класса макроциклических кавитандов: циклодекстрины и кукурбит[*n*]урилы. Они различаются размером и химическим характером полости и порталов, что позволяет сопоставить мягкое гидрофобное экранирование циклодекстринами с более жёстким и электростатически направленным связыванием кукурбитурилами (табл. 2).

Таблица 2 — Размерные характеристики использованных кавитандов

Параметр	CB[7]	CB[8]	β -CD	γ -CD
Диаметр полости, нм	0,73	0,88	0,60	0,75
Внешний диаметр, нм	1,60	1,75	1,54	1,75
Высота, нм	0,91	0,91	0,79	0,79
Объём полости, нм ³	0,279	0,479	0,262	0,427

Электронно-конформационные состояния

Расчётное моделирование показало, что электронное возбуждение DAST и DAQT сопровождается изменением локализации заряда и связано с торсионными координатами хромофора. Для таких донорно– π –акцепторных систем существенна конкуренция между более планарными состояниями с переносом заряда и конфигурациями с закрученным внутримолекулярным переносом заряда (TICT), в которых поворот фрагментов изменяет перекрывание орбиталей и открывает безызлучательные каналы релаксации (рис. 2).

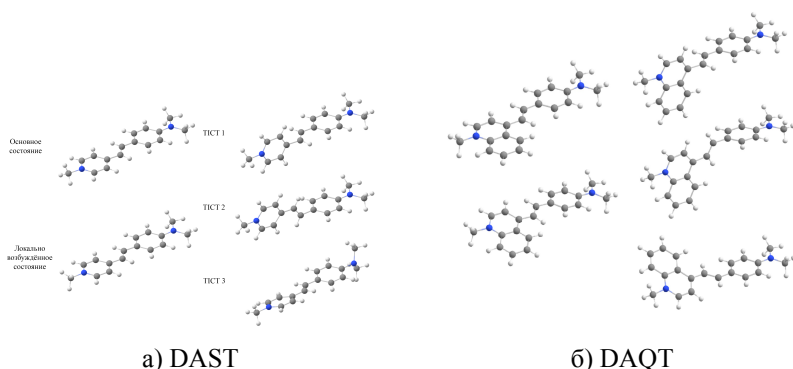


Рис. 2 — Релаксированные конфигурации возбуждённого состояния DAST и DAQT, связанные с каналами релаксации типа TICT

Для DAST более планарное состояние конкурирует с торсионной релаксацией, тогда как для DAQT эта картина усложняется наличием двух исходных конформационных форм. Поэтому изменение акцепторного фрагмента влияет не только на положение полос поглощения, но и на распределение путей релаксации возбуждённого состояния.

Спектрально-люминесцентные свойства DAST

Спектры DAST демонстрируют выраженную чувствительность к среде. Максимум поглощения смещается от 450 нм в воде до 489 нм в хлороформе, тогда как максимум флуоресценции изменяется немонотонно. Это показывает, что положение полосы поглощения и интенсивность флуоресценции зависят от разных факторов: стабилизации состояния с разделением заряда, вязкости среды и эффективности безызлучательной релаксации (рис. 3, табл. 3).

Наиболее сильное усиление флуоресценции DAST наблюдается в глицерине, где высокая вязкость ограничивает торсионную релаксацию. В малополярных хлорированных растворителях проявляется иной режим: спектральный

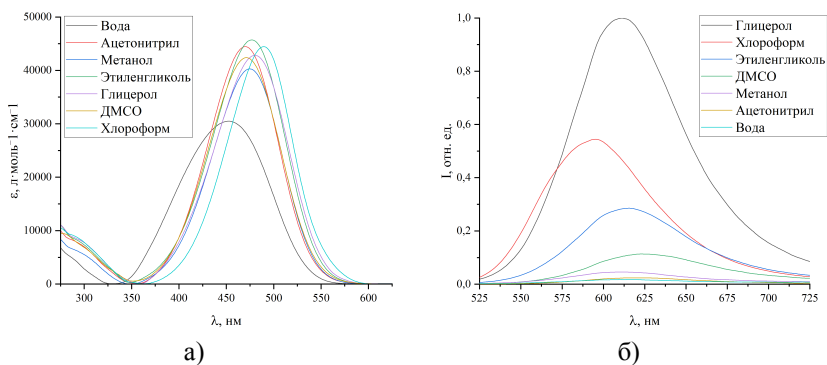


Рис. 3 — Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя DAST ($C = 2 \cdot 10^{-5}$) в растворителях различной природы

Таблица 3 — Спектральный и интенсивностный отклик DAST в растворителях

Среда	$\lambda_{abs}, \text{нм}$	$\lambda_{flu}, \text{нм}$	$\Delta\lambda_{abs}, \text{нм}$	$\Delta\lambda_{flu}, \text{нм}$	$\Delta\nu_{St}, 10^3 \text{ см}^{-1}$	I/I_{H_2O}
H_2O	450	610	0	0	5,83	1,00
CH_3CN	470	622	20	12	5,20	1,06
ДМСО	471	623	21	13	5,18	5,30
МеОН	475	611	25	1	4,69	2,20
Этиленгликоль	477	616	27	6	4,73	12,57
Глицерин	480	616	30	6	4,60	42,74
$CHCl_3$	489	595	39	-15	3,64	22,95

сдвиг и кинетика флуоресценции указывают на неоднородность релаксационных каналов.

Спектрально-люминесцентные свойства DAQT

Для DAQT полосы поглощения расположены в более длинноволновой области: в исследованном ряду растворителей максимум изменяется от 508 до 556 нм. При этом флуоресцентный отклик выражен сильнее, чем для DAST: в глицерине интенсивность возрастает примерно в 96 раз, а в хлороформе — почти в 200 раз относительно воды (рис. 4, табл. 4).

Таблица 4 — Спектральный и интенсивностный отклик DAQT в растворителях

Среда	$\lambda_{abs}, \text{нм}$	$\lambda_{flu}, \text{нм}$	$\Delta\lambda_{abs}, \text{нм}$	$\Delta\lambda_{flu}, \text{нм}$	$\Delta\nu_{St}, 10^3 \text{ см}^{-1}$	I/I_{H_2O}
H_2O	508	689	0	0	5,00	1
CH_3CN	543	700	35	11	4,00	4
ДМСО	543	710	35	21	4,00	19
МеОН	547	685	39	-4	4,00	5
Этиленгликоль	551	693	43	4	4,00	32
Глицерин	536	685	28	-4	4,00	96
$CHCl_3$	556	658	48	-31	3,00	197

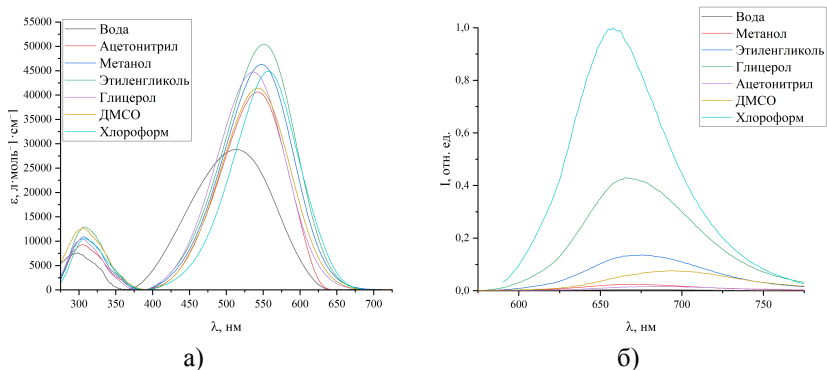


Рис. 4 — Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя DAQT ($C = 2 \cdot 10^{-5}$) в растворителях различной природы

Сравнение DAST и DAQT показывает, что бензаннылирование акцепторного фрагмента усиливает чувствительность хромофора к локальному окружению. Для DAQT максимум флуоресценции не следует простой монотонной сольватохромной зависимости, что согласуется с более сложным релаксационным ландшафтом хинолиниевых красителей.

COSMO-RS-описание сольватационного влияния

Для интерпретации влияния растворителя использован подход COSMO-RS, в котором молекула описывается поверхностью в проводящей среде, а для каждого участка поверхности рассчитывается локальная плотность экранирующего заряда σ . σ -профиль показывает распределение площади поверхности по значениям σ : область около нуля соответствует слабополярным участкам, а хвосты распределения — полярным центрам, определяющим локально специфическую сольватацию (рис. 5).

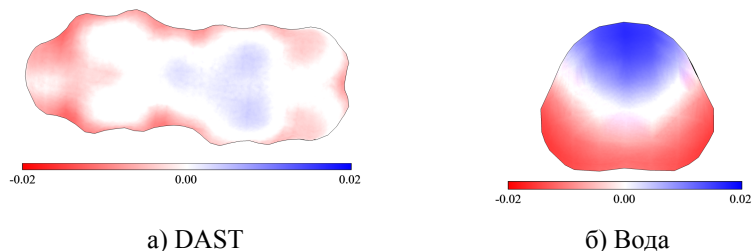


Рис. 5 — Поверхности DAST и молекулы воды в модели COSMO-RS

Интегральные параметры растворителя не позволяют полностью описать изменение максимумов поглощения. Комбинированное использование нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) и COSMO-RS связывает энергию электронного перехода не только с реакцией континуума, но и с локальным распределением полярных центров на поверхности растворённого вещества и растворителя. В рамках этой модели спектральные сдвиги рассматриваются как следствие стабилизации состояния с разделением заряда в конкретном микроокружении.

Ацидохромизм и протонированные формы

Протонирование диметиламиногруппы является прямым способом изменить электронное строение донорно– π –акцепторного хромофора. При добавлении HCl длинноволновая полоса DAST смещается с 448 до 328 нм, а для DAQT — с 508 до 365 нм (рис. 6, табл. 5). Такой гипсохромный сдвиг соответствует выключению донорного фрагмента из эффективного π -сопряжения.

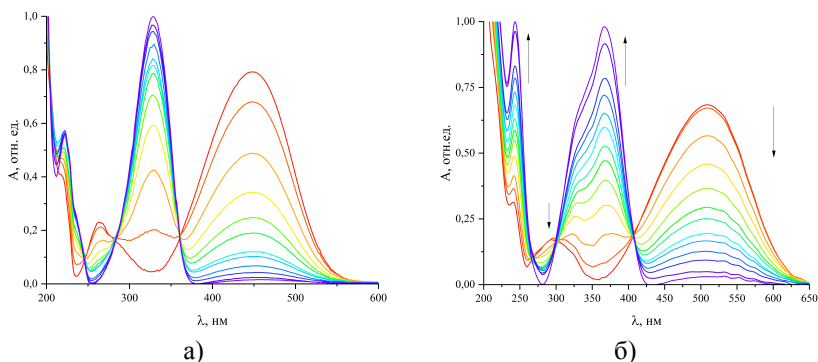
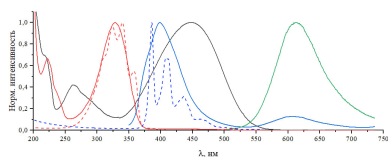


Рис. 6 — Изменение спектров поглощения красителей DAST ($C = 2 \cdot 10^{-5}$) (а) и DAQT $C = 2 \cdot 10^{-5}$ (б) при добавлении HCl ($C = 2 \cdot 10^{-3}$)

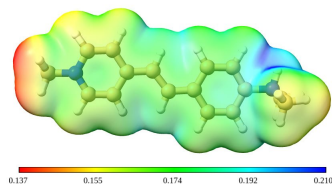
Таблица 5 — Кислотно-основные параметры протонирования DAST и DAQT

Краситель	λ_{max} исходной формы, нм	λ_{max} протонированной формы, нм	$\Delta\lambda$, нм	pK_a
DAST	448	328	120	3,43
DAQT	508	365	143	3,37

Данные ^1H ЯМР исходной и протонированной форм DAST использованы как независимое подтверждение изменения состояния хромофора. Моделирование электронно-колебательной структуры спектров DASTH^+ показывает, что



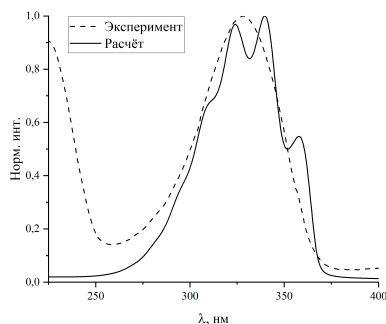
а) Поглощение и флуоресценция



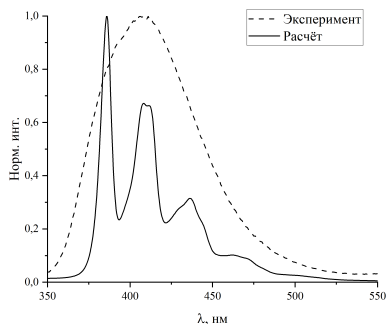
б) ЭСП DASTH⁺

Рис. 7 — Спектральные и электронно-структурные изменения при протонировании DAST

протонированная форма характеризуется более локализованными электронными переходами, чем исходный краситель с выраженным внутримолекулярным переносом заряда.



а) Поглощение



б) Флуоресценция

Рис. 8 — Моделирование электронно-колебательной структуры спектров DASTH⁺

Кавитанды как локальное микроокружение

Переход от растворителя как макроскопической среды к супрамолекулярному микроокружению позволяет управлять фотофизикой красителей через экранирование отдельных фрагментов, ограничение торсионной подвижности и стабилизацию заряженных участков молекулы. Карты электростатического потенциала циклодекстрина и кукурбит[6]урилы показывают принципиально разные типы полостей и порталов (рис. 9).

Для циклодекстринов характерны гидрофобная полость, размерная селективность и умеренное влияние на спектры. Для кукурбитурилов существенны жёсткая форма, карбонильные порталы и более сильное взаимодействие с катионными фрагментами гостя, что приводит к большим спектральным сдвигам,

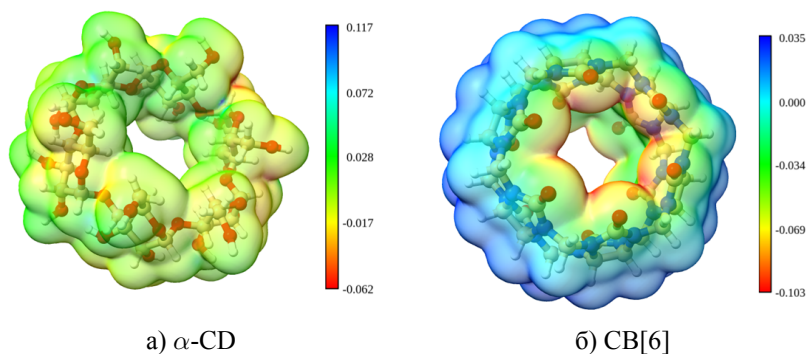


Рис. 9 — Распределение электростатического потенциала α -циклодекстрина и кукурбит[6]урила

более высоким константам связывания и значительному усилению флуоресценции.

Комплексы DAST с циклодекстринами

Комплексообразование DAST с циклодекстринами приводит к умеренному изменению спектров и сравнительно небольшому росту флуоресценции. В спектрах поглощения сдвиги не превышают нескольких нанометров, а по флуоресценции максимальное усиление достигает примерно 1,7 раза для β -CD (табл. 6, 7).

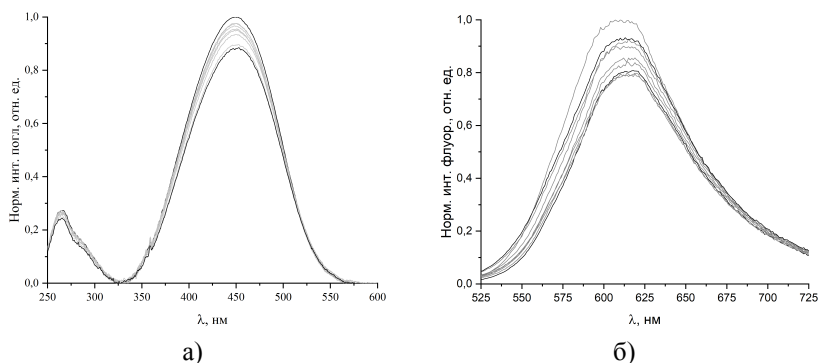


Рис. 10 — Спектрофотометрическое (а) и флуориметрическое (б) титрование красителя DAST ($C_{dye} = 2 \cdot 10^{-5} M$) добавлением α -циклодекстрина ($C_0 = 0 M$; $C_{final} = 2 \cdot 10^{-3} M$)

ЯМР-данные комплекса DAST с β -CD подтверждают образование комплекса и изменение локального окружения хромофора. Относительно слабое

Таблица 6 — Комплексы DAST с циклодекстринами по данным поглощения

Кавитанд	$\Delta\lambda$, нм	$\lg \beta_{1:1}$	$\lg \beta_{2:1}$
α -CD	-2	3,3	—
β -CD	1	3,0	—
γ -CD	2	3,7	5,5

Таблица 7 — Комплексы DAST с циклодекстринами по данным флуоресценции

Кавитанд	$\Delta\lambda$, нм	$\lg \beta_{1:1}$	$\lg \beta_{2:1}$	Усиление флуоресценции, I/I_0
α -CD	0	3,3	—	$\sim 1,2$
β -CD	-12	3,0	—	$\sim 1,7$
γ -CD	-4	3,7	5,5	$\sim 0,7$

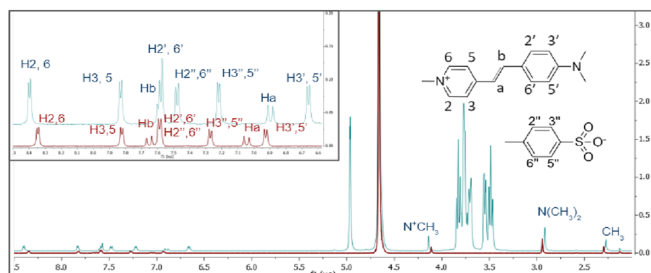


Рис. 11 — ^1H ЯМР комплекса DAST с β -CD

усиление флуоресценции показывает, что циклодекстриновое экранирование лишь частично подавляет безызлучательные каналы релаксации.

Комплексы DAQT с циклодекстринами

Для DAQT комплексообразование с циклодекстринами проявляется сильнее. В поглощении для γ -CD получена константа $\lg \beta_{2:1} = 7,3$, а во флуоресценции для β -CD наблюдается усиление примерно в 4,9 раза (табл. 8, 9).

Таблица 8 — Комплексы DAQT с циклодекстринами по данным поглощения

Кавитанд	$\Delta\lambda$, нм	$\lg \beta_{1:1}$	$\lg \beta_{2:1}$
β -CD	1	2,5	—
γ -CD	10	5,4	7,3

Различие между DAST и DAQT связано с более объёмным хинолиниевым акцептором и большей чувствительностью DAQT к локальному экранированию. Циклодекстрины меняют не только интенсивность флуоресценции, но и относительную стабилизацию разных фрагментов хромофора.

Таблица 9 — Комплексы DAQT с циклодекстринами по данным флуоресценции

Кавитанд	$\Delta\lambda$, нм	$\lg \beta_{1:1}$	$\lg \beta_{2:1}$	Усиление флуоресценции, I/I_0
β -CD	0	4,4	9,2	4,9
γ -CD	-22	3,5	—	0,7

Комплексы DAST с кукурбит[*n*]урилами

Кукурбит[*n*]урилы оказывают на DAST более сильное влияние, чем циклодекстрины. В поглощении максимальный сдвиг наблюдается для СВ[8], а во флуоресценции наиболее сильное усиление достигается для СВ[6] и составляет около 21 раза (рис. 12, табл. 10, 11).

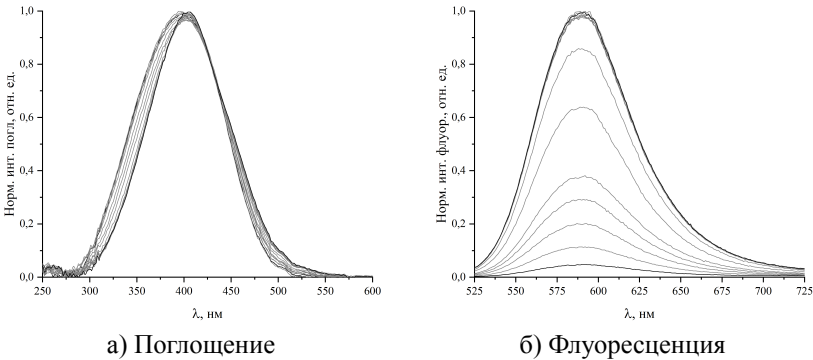


Рис. 12 — Спектрофотометрическое (а) и флуориметрическое (б) титрование красителя DAST ($C_{dye} = 2 \cdot 10^{-5} M$) до добавления кукурбит[6]урила ($C_0 = 0 M$; $C_{final} = 2 \cdot 10^{-4} M$)

Таблица 10 — Комплексы DAST с кукурбит[*n*]урилами по данным поглощения

Кавитанд	$\Delta\lambda$, нм	$\lg \beta_{1:1}$	$\lg \beta_{2:1}$
СВ[6]	6	4,5	8,4
СВ[7]	7	6,2	8,7
СВ[8]	28	5,2	8,1

Высокие константы и выраженный флуоресцентный отклик согласуются с более жёстким и электростатически направленным связыванием кукурбитурилов. ЯМР-данные комплекса DAST с СВ[7] подтверждают изменение окружения катионного хромофора при образовании комплекса.

Таблица 11 — Комплексы DAST с кукурбит[*n*]урилами по данным флуоресценции

Кавитанд	$\Delta\lambda$, нм	$\lg \beta_{1:1}$	$\lg \beta_{2:1}$	Усиление флуоресценции, I/I_0
CB[6]	-7	4,5	10,0	~21
CB[7]	-6	5,2	9,7	~8
CB[8]	-1	5,7	11,7	~1,5

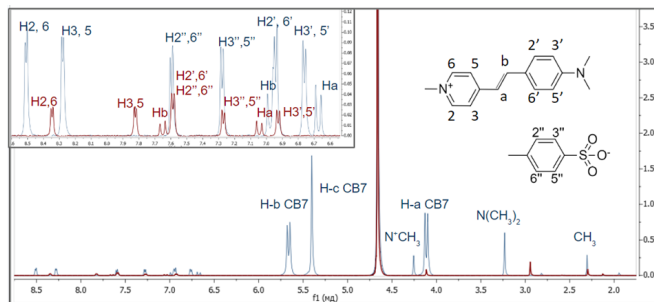


Рис. 13 — ^1H ЯМР комплекса DAST с CB[7]

Комплексы DAQT с кукурбит[*n*]урилами

Для DAQT наиболее выраженный спектральный отклик наблюдается при комплексообразовании с CB[7]. В поглощении сдвиг достигает 82 нм, а по данным флуоресценции для комплекса DAQT с CB[7] получена константа $\lg \beta_{2:1} = 11,1$ и усиление около 5,7 раза (рис. ??, табл. 12, 13).

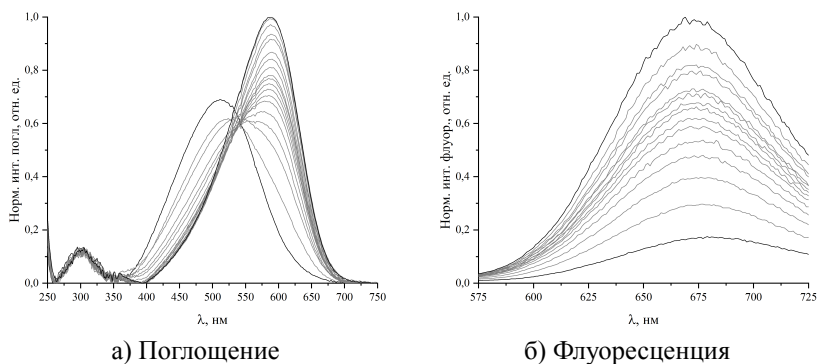


Рис. 14 — Спектрофотометрическое (а) и флуориметрическое (б) титрование красителя DAQT ($C_{dye} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) добавлением кукурбит[7]урилы ($C_0 = 0 \text{ M}; C_{final} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

Таблица 12 — Комплексы DAQT с кукурбит[*n*]урилами по данным поглощения

Кавитанд	$\Delta\lambda$, нм	$\lg \beta_{1:1}$	$\lg \beta_{2:1}$
CB[7]	82	5,4	9,7
CB[8]	39	5,6	9,9

Таблица 13 — Комплексы DAQT с кукурбит[*n*]урилами по данным флуоресценции

Кавитанд	$\Delta\lambda$, нм	$\lg \beta_{1:1}$	$\lg \beta_{2:1}$	Усиление флуоресценции, I/I_0
CB[7]	—	5,2	11,1	$\sim 5,7$
CB[8]	—	8,1	—	$\sim 4,8$

В отличие от DAST, для DAQT крупный хинолиниевый акцептор делает спектральный отклик особенно чувствительным к геометрии и электростатике полости кукурбитурила. Поэтому комплекс DAQT с CB[7] является наиболее показательным примером локального управления спектрально-люминесцентными свойствами через супрамолекулярное окружение.

Молекулярные НЛО-параметры

Расчёт молекулярных НЛО-параметров показывает, что DAQT имеет большую линейную поляризуемость, чем DAST, однако не превосходит его по гиперполяризуемости первого порядка (табл. 14). Для DAQT α_{iso} возрастает до 369,97 ат. ед., а $\alpha(1250)$ — до 395,92 ат. ед., но β_{T0} уменьшается с $2,69 \times 10^{-28}$ до $2,21 \times 10^{-28}$ ед. ГГСЭ.

Таблица 14 — Поляризуемость и гиперполяризуемость катионов DAST и DAQT

Катион	α_{iso} , ат. ед.	$\alpha(1250)$, ат. ед.	β_{T0} , ед. ГГСЭ
DAST	262,53	278,51	$2,69 \times 10^{-28}$
DAQT	369,97	395,92	$2,21 \times 10^{-28}$

Эти данные показывают, что увеличение размера и поляризуемости хромофора не является достаточным критерием усиления квадратичного НЛО-отклика. Для перехода от молекулярной характеристики к макроскопическому ответу необходимо учитывать симметрию и взаимную ориентацию хромофоров в кристаллической фазе.

Кристаллическая структура DAQT и упаковки DAST/DAQT

Кристаллографическое исследование DAQT показало, что соединение образует гидратированную слоистую структуру с параметрами ячейки, приведёнными в табл. 15. В структуре прослеживаются слои катионов и анионов; по

сравнению с DAST слои DAQT смещены, а упаковочный мотив меняется с «голова-к-хвосту» на «голова-к-голове» (рис. 15).

Таблица 15 — Параметры кристаллической ячейки DAQT

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Обозначение
a , Å	8,02080	α , град.	97,4560	$P\bar{1}$
b , Å	10,55640	β , град.	97,7060	гидрат
c , Å	14,67230	γ , град.	103,8650	V
				$= 1178,1815 \text{ Å}^3$

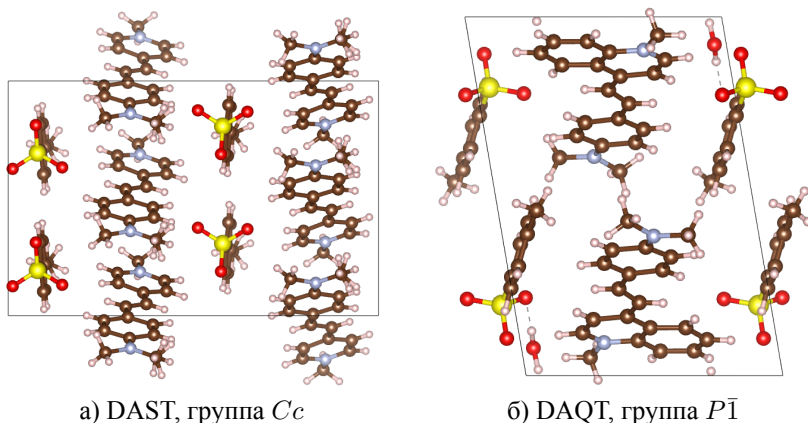


Рис. 15 — Кристаллические упаковки DAST и DAQT

DAST кристаллизуется в нецентросимметрической группе Cc и реализует упаковку «голова-к-хвосту», при которой молекулярные вклады в отклик второго порядка могут складываться. DAQT описывается группой $P\bar{1}$ и мотивом «голова-к-голове», что приводит к взаимной компенсации молекулярных вкладов в $\chi^{(2)}$. Именно это различие упаковки является центральным для сопоставления НЛО-свойств порошков.

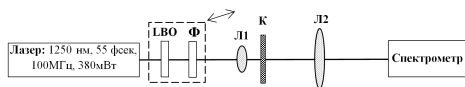
Микрокристаллический порошок DAST и схема НЛО-эксперимента

Для экспериментального сравнения НЛО-отклика использовались микрокристаллические порошки. Схема регистрации включала фемтосекундный лазер с длиной волны 1250 нм, длительностью импульса 55 фс, частотой 100 МГц и средней мощностью до 380 мВт, а также спектральные фильтры, линзы и ювету с порошком DAST (рис. 16).

Такая постановка эксперимента позволяет одновременно регистрировать вторую гармонику и флуоресцентный вклад кристаллической фазы, что важно



а) Образец



б) Схема установки

Рис. 16 — Микрокристаллический порошок DAST и схема экспериментальной установки для регистрации НЛО-отклика

для корректного разделения НЛО-сигнала и многофотонно возбуждаемого излучения.

Генерация второй гармоники и флуоресценция DAST

При возбуждении микрокристаллического порошка DAST фемтосекундным излучением 1250 нм регистрируется узкий сигнал второй гармоники около 625 нм и широкополосная флуоресценция кристаллической фазы около 725 нм (рис. 17). Оценка по сравнению с кристаллом LBO даёт мощность второй гармоники порядка 2 мВт при средней мощности накачки 380 мВт.

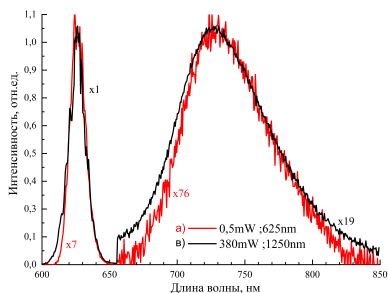


Рис. 17 — Генерация второй гармоники и возбуждение флуоресценции в микрокристаллическом порошке DAST

Наличие одновременно ГВГ и флуоресцентного вклада показывает, что DAST в микрокристаллическом порошке реализует каскадный отклик: нецентросимметрическая упаковка обеспечивает процесс второго порядка, а кристаллическая фаза даёт собственную широкополосную флуоресценцию.

Двухфотонное поглощение DAQT

Для DAQT при фемтосекундном возбуждении наблюдается широкополосная флуоресценция в области 700–900 нм, а зависимость её интенсивности от мощности имеет квадратичный характер (рис. 18). Это подтверждает двухфотонный механизм возбуждения и показывает, что DAQT сохраняет выраженный отклик, связанный с процессами третьего порядка.

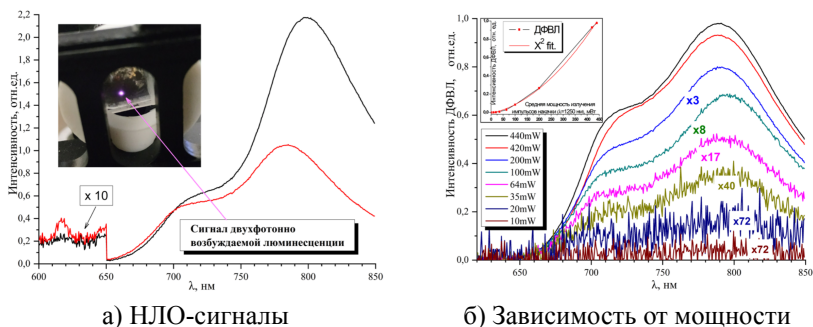


Рис. 18 — Двухфотонно возбуждаемая флуоресценция DAQT при фемтосекундном возбуждении

При этом сигнал генерации второй гармоники для DAQT резко подавлен. Следовательно, DAQT проявляет выраженную многофотонно возбуждаемую флуоресценцию, но не реализует эффективный макроскопический отклик второго порядка в наблюдаемой кристаллической форме.

Сравнение НЛО-свойств микрокристаллических порошков DAST и его супрамолекулярных комплексов

Сопоставление спектров DAST и его комплексов с кавитандами показывает, что супрамолекулярное окружение существенно влияет на соотношение процессов генерации второй и третьей гармоник. Для исходного DAST основной вклад в спектральный отклик вносит узкая компонента в области 625 нм, соответствующая генерации второй гармоники при возбуждении на длине волны 1250 нм. При введении кавитандов спектральная картина усложняется: наряду с сохранением компоненты в области второй гармоники возрастает вклад широкополосной люминесцентной составляющей, а также проявляется сигнал в области 410–420 нм, соответствующей ожидаемому положению третьей гармоники.

Наиболее выраженная перестройка наблюдается для системы DAST@ α CD, для которой спектры, зарегистрированные в различных точках образца, существенно отличаются по форме и относительной интенсивности спектральных компонент. Это указывает на пространственную неоднородность нелинейно-оптического отклика и перераспределение вкладов между процессами второго

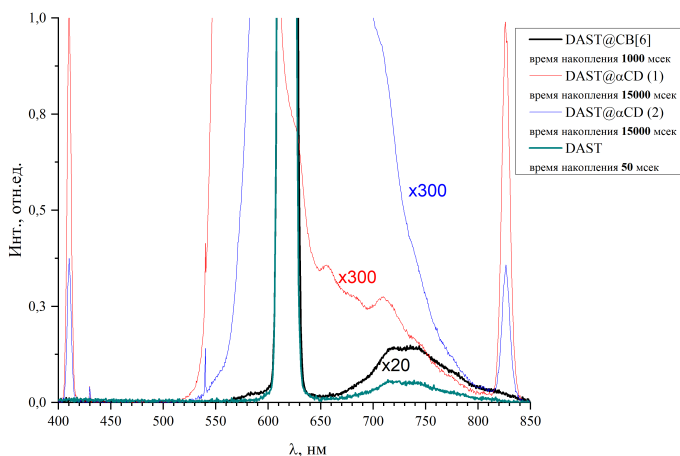


Рис. 19 — Сопоставление спектрального отклика DAST, DAST@CB[6] и DAST@ α CD при возбуждении фемтосекундным излучением с длиной волны 1250 нм.

и третьего порядка. Полученные данные показывают, что макроскопический нелинейно-оптический отклик DAST определяется не только строением хромофора, но и его локальным окружением в конденсированной фазе. Следовательно, введение кавитандов может рассматриваться как способ супрамолекулярной настройки соотношения генерации второй гармоники, генерации третьей гармоники и многофотонно возбуждённой люминесценции.

Заключение

1. Установлено, что замена пиридиниевого акцептора DAST на хинолиниевый акцептор DAQT приводит к увеличению размеров и конформационной сложности молекулы, изменяя характер релаксации возбуждённых состояний и спектрально-люминесцентные свойства красителя.
2. Показано, что сольватохромное поведение DAST и DAQT определяется локальной структурой сольватационного окружения. Подход на основе совместного использования нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) и COSMO-RS позволяет описывать спектральные сдвиги точнее, чем корреляции с традиционными интегральными параметрами растворителей.
3. Установлено, что протонирование диметиламиногруппы приводит к выключению донорного фрагмента из эффективного сопряжения и сопровождается глубокой перестройкой электронного спектра DAST и DAQT, что подтверждено спектроскопическими и квантово-химическими данными.

4. Показано, что супрамолекулярное связывание с циклодекстринами и кукурбит[n]урилами позволяет направленно изменять фотофизические свойства красителей за счёт формирования локального микроокружения. Наиболее выраженный эффект достигается для комплексов с кукурбитурилами.
5. Установлено, что расширение π -системы при переходе от DAST к DAQT приводит к росту линейной поляризуемости, однако не сопровождается увеличением молекулярной гиперполяризуемости первого порядка.
6. Показано, что различия в нелинейно-оптическом отклике DAST и DAQT определяются особенностями кристаллической упаковки: нецентросимметрическая структура DAST обеспечивает генерацию второй гармоники, тогда как центросимметрическая упаковка гидрата DAQT приводит к её подавлению.
7. В совокупности полученные результаты демонстрируют, что фотофизический и нелинейно-оптический отклик диалкиламинозамещённых стироловых красителей определяется многоуровневой связью между молекулярным строением, локальным окружением и кристаллической организацией.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Н.А. Лобовой за постановку задачи, синтез красителей и обсуждение результатов; А.А. Иванову — за исследование НЛО-свойств; Н.Е. Новиковой — за рентгеноструктурный анализ; кафедре общей физики МФТИ и лаборатории ЯМР — за проведение ЯМР-измерений; лаборатории сенсорики и лаборатории молекулярного моделирования Центра фотохимии НИЦ «Курчатовский институт» — за научную и экспериментальную поддержку; Центру коллективного пользования вычислительными ресурсами МСЦ НИЦ «Курчатовский институт» — за предоставленные вычислительные ресурсы.

Медянцев Евгений Сергеевич

Моделирование и исследование сольватохромных, ацидохромных, люминесцентных и нелинейно-оптических свойств диметиламиносодержащих стироловых красителей

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____