

На правах рукописи

КУРГАНСКИЙ Иван Викторович

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОВОЗБУЖДЁННЫХ ТРИПЛЕТНЫХ
СОСТОЯНИЙ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА И ДИПИРРОМЕТЕНА
МЕТОДОМ ЭПР С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный
руководитель**

Федин Матвей Владимирович
Профессор РАН, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Лаборатории электронного парамагнитного резонанса, директор МТЦ СО РАН

**Официальные
оппоненты**

Воронкова Виолета Константиновна
доктор физико-математических наук, с.н.с., ведущий научный сотрудник, заведующая Лабораторией спиновой физики и спиновой химии Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Комаровских Андрей Юрьевич

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

**Ведущая
организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится 06 ноября 2024 года в 16:45 на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “ ” _____ 2024 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

Фотовозбуждённые в триплетное состояние молекулы (*T) востребованы во многих областях науки и техники: в фотодинамической терапии рака, в фотокатализе и фотохимии, в том числе при производстве водорода и фотовосстановлении CO₂. Также фотовозбуждённые триплеты нашли применение в молекулярной электронике (например, как новые OLED-материалы) и спинтронике, в квантовой информатике. Возрастает их роль как спиновых меток для биологических приложений. Во всех этих областях применение *T имеет свои особенности, но для каждой из них важно изучение механизмов образования триплетов, включая методы их определения, а также изучения спиновой динамики *T.

В фотодинамической терапии, например, а также в фотокатализе и фотохимии, *T часто используются как фотосенсибилизаторы, т.е. молекулы-агенты, поглощающие энергию излучения и передающие её реагентам или каталитическим центрам. В фотодинамической терапии они используются для генерации синглетного кислорода (¹O). В фотокатализе и фотохимии фотосенсибилизаторы передают энергию катализаторам или реагентам, либо же сами могут быть использованы в качестве катализаторов. Помимо прочих, отдельных для каждого случая требований, к фотосенсибилизаторам можно применить следующие общие требования:

- Долгое время жизни фотовозбуждённого состояния — здесь триплетное состояние подходит наилучшим образом, так как его релаксация в основное синглетное состояние (S₀) запрещена по спину
- Поглощение света на определённой длине волны
- Низкая реакционная способность в невозбуждённом состоянии (сюда же можно отнести низкую темную токсичность — критический параметр для фотодинамической терапии)
- Высокий квантовый выход триплетного состояния (для триплетных фотосенсибилизаторов)
- Как можно более низкая стоимость синтеза фотосенсибилизатора — для обеспечения массового производства

Потребность в подборе длины волны, вызывающей S-T переход, под конкретную задачу означает, что необходимо обеспечить переход в *T производных как можно большего числа хромофоров. Обеспечение разнообразия молекул, переходящих в *T — возможный ответ также и на ограничение реакционной способности. Для обеспечения же низкой темновой (в отсутствии облучения) токсичности следует ещё отказаться от использования тяжёлых атомов — распространённого метода увеличения эффективности интеркомбинационной конверсии (ИКК, англ. ISC). Следовательно, надо найти

другие механизмы S-T перехода, обеспечивающие высокий квантовый выход *T. Отказ от тяжёлых металлов в составе фотосенсибилизаторов обеспечит дополнительно снижение стоимости их синтеза. Для наиболее эффективной реализации данных требований необходимо детальное понимание того, как молекулярная структура влияет на эффективность S-T взаимодействия.

Ещё одно важное применение *T — органические светодиоды (OLED). Одно из наиболее перспективных направлений разработки новых OLED — использование молекул, демонстрирующих эффект термически активированной замедленной флуоресценции. Такой подход позволит использовать для генерации света электрон-дырочные пары, встретившиеся как в синглетном, так и триплетном состоянии, что выгодно отличает его от использовавшихся ранее подходов на основе флуоресценции (задействуются только пары в синглетном состоянии). Также этот подход выгодно отличается от другого подхода на основе фосфоресценции меньшим временем люминесценции и более дешевым синтезом — OLED на основе фосфоресценции в основном требуют использования драгоценных металлов, таких как платина, иридий и золото.

Термически активированная замедленная флуоресценция — эффект обратной интеркомбинационной конверсии с возбуждённого триплетного на возбуждённое синглетное состояние с последующей флуоресценцией. Существующая модель предполагает вовлечение в этот процесс *S (возбуждённое синглетное состояние) в дополнение к *T, а также состояния с разделением заряда (CPZ, англ. CSS — charge separated state). Переход из одного состояния в другое сопровождается сложной спиновой динамикой, включающей спин-вибронные взаимодействия между термами и зависящей как от геометрии, так и от активированных колебаний молекулы. Следовательно, дальнейшее развитие OLED на основе термически активированной замедленной флуоресценции требует развития методов изучения спиновой динамики *T и связанных с ним состояний, изучения его спиновой плотности.

Выше описано только два применения *T из возможных, но уже сейчас можно утверждать, что дальнейшее их применение в технологиях потребует развития методов наблюдения за их спиновой динамикой и её анализа.

Одним из наиболее развитых методов изучения спиновой динамики парамагнитных состояний молекул является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Один из методов ЭПР-спектроскопии, который позволяет изучать процессы на характерной временной шкале наномикросекунд — времяразрешённая спектроскопия ЭПР (ВР ЭПР). С помощью ВР ЭПР-спектроскопии можно изучать такие характеристики триплетного состояния, как его релаксацию, куда входят гибель триплетного состояния и переходы между триплетными подуровнями; расщепление в нулевом

поле и его электронную спиновую поляризацию (то есть относительную заселённость триплетных подуровней). Полученные данные можно анализировать дальше, получая такую информацию о спиновой динамике *Т, как существование и скорость обмена его с другими парамагнитными состояниями, механизмы его образования и гибели, информацию о переносе спиновой плотности в молекуле между различными её частями.

Таким образом, данная работа посвящена изучению проявления спиновой динамики в спектрах ВР ЭПР *Т новых соединений хромофоров без участия тяжёлых атомов – её зависимости от структуры молекулы и взаимодействия с другими её возбуждёнными состояниями.

Степень разработанности темы исследований

На момент написания диссертации известны работы, описывающие участие *Т в процессах, лежащих в основе различных областей науки и техники: фотодинамической терапии рака; фотокатализа и фотохимии, в том числе производства водорода и фотовосстановления CO₂. Также описана роль *Т в молекулярной электронике (включая разработку OLED-материалов), спинтронике и в квантовой информатике. Ведётся разработка методов применения *Т в качестве спиновых меток для биологических приложений. Свойства фотосенсибилизаторов, необходимые для использования, например, в фотодинамической терапии также описаны.

Теория интеркомбинационной конверсии в соединениях хромофоров без тяжёлых атомов активно развивается с 60-х годов XX века.

Также с середины XX века активно развиваются методы ЭПР-спектроскопии. В настоящее время они активно применяются для определения дelokализации спиновой плотности в парамагнитном состоянии, его спиновой динамики, включая обмен спиновой плотностью между несколькими состояниями или её перенос.

Метод ВР ЭПР-спектроскопии также хорошо разработан, известны его применения для изучения спиновой динамики *Т, образованной по различным механизмам интеркомбинационной конверсии. Среди них СОПЗ-ИКК (интеркомбинационная конверсия (ИКК), индуцированная спин-орбитальным взаимодействием (СО) при переносе заряда (ПЗ)) и РП-ИКК (так называемый радикально-парный механизм интеркомбинационной конверсии) в Д-А диадах, СО-ИКК (интеркомбинационная конверсия, индуцированная спин-орбитальным взаимодействием) в монохромофорных соединениях, в том числе усиленная искажением π-системы молекулы и понижением её симметрии.

При этом, однако, число изученных комбинаций хромофоров, демонстрирующих каждый из механизмов интеркомбинационной конверсии, ограничено. Ещё меньше работ, в которых для изучения спиновой динамики *Т использовалась ВР ЭПР-спектроскопия. Слабо изучены также важные эф-

факты, связанные со спиновой динамикой *Т. Например, мало работ посвящено изучению конкуренции нескольких механизмов интеркомбинационной конверсии в рамках одной молекулы. Только недавно были опубликованы первые работы по исследованию спиновой динамики соединений, проявляющих эффект термически активированной замедленной флуоресценции. Редки работы по исследованию спиновой динамики долгоживущих состояний с переносом заряда (СПЗ) в компактных Д-А диадах.

Цели и задачи исследования

Цель данной работы, таким образом, – изучение механизмов формирования *Т и сопутствующих возбуждённых парамагнитных состояний (в т.ч. СПЗ) в молекулярных системах, интеркомбинационная конверсия в которых происходит без участия тяжёлых атомов, методом ВР ЭПР-спектроскопии. В качестве таких систем выбраны соединения на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Определить механизмы формирования и взаимодействия с другими фотовозбуждёнными состояниями *Т в компактных донорно-акцепторных (электрона) диадах (Д-А диадах) с ортогональной геометрией на основе указанных хромофоров, в том числе в диадах, демонстрирующих эффект термически активированной замедленной флуоресценции.
- Подтвердить механизм интеркомбинационной конверсии в гелиценовых комплексах, где за счёт понижения симметрии молекулы снимается запрет на некоторые спин-электронные переходы.
- Охарактеризовать спиновую динамику СПЗ в Д-А диадах, в которых реализуется спиновый контроль рекомбинации заряда (ReЗ, англ CR, charge recombination).

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в следующих результатах, касающихся спиновой динамики формирования и дальнейшей эволюции *Т и связанных состояний новых соединений хромофоров на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена, полученных методом ВР ЭПР-спектроскопии с привлечением данных других экспериментальных и теоретических методов:

- Обнаружены соединения, в которых конкурируют два механизма интеркомбинационной конверсии: СОПЗ-ИКК и СО-ИКК в семействе Д-А диад NI-An; РП-ИКК и СОПЗ-ИКК в РВ1-BDP.
- Предложен простой подход к анализу спин-поляризованных ВР ЭПР-спектров с химическим обменом между несколькими парамагнитными состояниями диады, одно из которых — *Т.
- Продемонстрировано, что в Д-А диадах спиновый контроль рекомбинации может достигаться при относительно слабом обменном взаимодействии ($|J| \sim 30$ МГц) в спин-коррелированной радикал-ионной паре (ионной РП), то есть в состоянии с разделением заряда.

- Подтверждено, что в изученной гелиценовой производной BODIPY эффективность интеркомбинационной конверсии увеличивается за счёт понижения симметрии π -сопряжённой системы молекулы.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные выводы о спиновой динамике формирования и дальнейшей эволюции 3T в новых соединениях хромофоров типа Д-А и хромофоров с искажённой π -системой могут в дальнейшем быть использованы при дизайне новых фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и для методов повышения частоты излучения на основе триплет-триплетной аннигиляции. Например, обнаруженные случаи конкуренции механизмов интеркомбинационной конверсии могут быть востребованы при разработке её детальной теории или методов расчётов её эффективности.

Выводы о спиновой динамике долгоживущего ПЗ состояния в новых компактных Д-А соединениях могут использоваться для разработки новых соединений для фотокатализа.

Предложенный подход к описанию ВР ЭПР-спектров с химическим обменом между триплетными состояниями, а также его наблюдение в Д-А диаде, демонстрирующей эффект термически активированной замедленной флуоресценции, могут быть использованы при разработке новых соединений для OLED, основанных на этом эффекте.

Методология и методы исследования

Методология и методы исследования включали эксперименты с помощью ВР ЭПР-спектроскопии и подходы к интерпретации её результатов. Моделирование экспериментально полученных ВР ЭПР-спектров проводилось с помощью пакета программ EasySpin для MatLab. Анализ спиновой динамики молекул проводился на основе данных ВР ЭПР-спектроскопии, полученных автором лично, с привлечением данных других методов, предоставленных нашими коллегами. В число последних входили оптические методы (временноразрешённая нано- и фемтосекундная оптическая спектроскопия (нс-ЛИФ и фс-ЛИФ), стационарная оптическая спектрофотометрия в диапазоне ультрафиолетового(УФ)-видимого излучения), методы квантовохимических расчётов, электрохимические исследования и рентгеноструктурный анализ.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность выводов и результатов обеспечивалась апробированным подходом к проведению экспериментов с использованием современных экспериментальных установок, воспроизводимостью получаемых результатов, теоретическим анализом результатов с использованием современных расчетных подходов. Результаты работы согласуются с данными комплементарных методик и ранее полученными литературными данными.

Положения, выносимые на защиту

1. В донорно-акцепторных (Д-А) диадах антрацен(An)-нафталимид(NI) конкурируют два механизма интеркомбинационной конверсии. При малых расстояниях между донором и акцептором доминирует интеркомбинационная конверсия за счёт спин-орбитального взаимодействия в процессе переноса заряда (СОПЗ). При увеличении расстояния возрастает роль интеркомбинационной конверсии за счёт спин-орбитального взаимодействия отдельно на каждом из хромофоров (СО-ИКК). При этом вклад СОПЗ-ИКК проявляется только при двугранных углах между плоскостью фенильного мостика и плоскостью NI-фрагмента, близких к 90° .
2. В Д-А соединениях фенилбисимид(PBI)-An интеркомбинационная конверсия протекает по механизму СОПЗ-ИКК, а нижнее триплетное состояние локализуется на PBI-фрагменте. При этом в исследованных сериях соединений PBI-борон-дипиррометен (BODIPY, BDP) и PBI-An имеет место анизотропия скоростей гибели триплетных подуровней.
3. В Д-А диадах PBI-BDP конкурируют радикально-парный (РП) и СОПЗ механизмы интеркомбинационной конверсии. Преобладание одного из указанных механизмов определяется двугранными углами между плоскостями донора и акцептора. Нижнее триплетное состояние во всех случаях локализуется на PBI-фрагменте.
4. В Д-А диаде нафталимид(NI)-феноксазин(PXZ) происходит химический обмен между локализованным на NI триплетным состоянием и состоянием с разделением заряда. Наличие химического обмена между этими состояниями указывает на возможность реализации термически активированной замедленной флуоресценции в диаде NI-PXZ.
5. Спиновый контроль рекомбинации заряда в семействе диад родамин(Rho)-нафталиндиимид(NDI) реализуется при относительно слабом обменном взаимодействии ($|J| \sim 30$ МГц).
6. В молекуле hely-BDP делокализация спиновой плотности триплетного состояния на расширенную π -систему приводит к увеличению эффективности интеркомбинационной конверсии по сравнению с немодифицированной молекулой BDP вследствие понижения симметрии π -системы.

Личный вклад автора

Все эксперименты ВР ЭПР-спектроскопии, их обработка, теоретические расчеты и интерпретация были проведены автором лично либо с его участием. Автор участвовал в постановке задачи, разработке плана исследования и в обсуждении результатов, а также принимал непосредственное участие в написании статей по теме публикации.

Все исследуемые соединения, результаты других экспериментальных методов, а также часть результатов квантовохимических расчётов были

предоставлены соавторами статей, указанных ниже в списке публикаций – статьи были написаны в рамках коллаборации, собранной проф. Цзяньчжаном Жао из Технологического Университета города Далянь (КНР). При упоминании этих результатов в тексте диссертации даны ссылки на статьи с участием автора, где они были более подробно изложены. Вклад каждого соавтора в опубликованные работы указан в соответствующих главах диссертации.

Часть квантовохимических расчётов была выполнена автором лично.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений»; п. 4 «Энергетическая динамика и селективное заселение электронных, колебательных и вращательных состояний; обмен и передача энергии между различными состояниями внутри молекулы и межмолекулярный энергетический обмен; релаксация внутренней энергии в кинетическую и в энергию решетки; особенности энергетической динамики в газах, кластерах, жидкостях, твердых телах и межфазных границах; энергетика химических реакций и механизмы запасания энергии в молекулах» и п. 5 «Поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; методы динамических траекторий и статические теории реакций; туннельные эффекты в химической динамике; превращение энергии в элементарных процессах и химические лазеры; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; когерентные процессы в химии, когерентная химия – квантовая и классическая; спиновая динамика и спиновая химия; фемтохимия; спектроскопия и химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики» паспорта специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Структура и объём работы

Работа состоит из введения, литературного обзора, четырёх глав результатов, заключения, которое содержит основные результаты и выводы работы, и списка литературы. Работа изложена на 170 страницах, содержит 50 рисунков, 16 таблиц и цитирует 173 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** (обзор литературы) обсуждаются основные модели описания процессов спиновой динамики *Т с акцентом на интерпретации спектров ЭПР *Т и СПЗ.

Глава состоит из четырёх частей. В *первой части* описываются спиновые гамильтонианы триплетных состояний и СПЗ, а также их собственные состояния. В итоге приводятся характерные виды спектров ЭПР без спиновой поляризации подуровней. Делается акцент на положения линий разрешённых ЭПР-переходов в каждом из этих случаев. *Вторая часть* кратко представляет основные положения и модели, применяемые для электронных переходов без изменения спина, в том числе процесса переноса заряда. После чего, *в третьей части*, описываются основные положения теории интеркомбинационной конверсии – переходов с изменением спина. Описываются модели интеркомбинационной конверсии, индуцированной спин-орбитальным взаимодействием, в том числе с учётом неадиабатических поправок (спин-вибронные взаимодействия). Эти случаи обобщены как механизмы СО-ИКК и СОПЗ-ИКК. Также обсуждается интеркомбинационная конверсия в системах со слабым обменным взаимодействием (так называемой радикал-парной интеркомбинационной конверсии, РП-ИКК). В результате приводятся основные правила сопоставления электронной спиновой поляризации спектров ВР ЭПР и механизмов интеркомбинационной конверсии. Помимо этого, в главе описывается теория формирования спиновой поляризации СПЗ при малых обменных взаимодействиях (в режиме спин-коррелированных радикальных пар). *Четвёртая часть* посвящена теориям релаксации спиновых состояний *Т: релаксации в трёхуровневой системе и уточнению природы анизотропии этого процесса (зависимости скорости гибели триплетных подуровней от ориентации молекулы в постоянном поле спектрометра). В этой же части кратко изложена теория проявления химического обмена спин-поляризованных *Т в ЭПР-спектрах. Последняя, *пятая*, часть главы вводит основные уравнения магнетофотоселективности (влияния анизотропии фотовозбуждения молекул на спектры ВР ЭПР).

Вторая глава содержит описания особенностей подготовки образцов для ВР ЭПР-спектроскопии, схемы ВР ЭПР-спектрометра и алгоритма обработки и интерпретации получаемых в экспериментах спектров. В конце главы приведены методы и детали квантовохимических расчётов, проведённых автором диссертации.

Третья глава диссертации посвящена изучению механизмов СОПЗ-ИКК в донорно-акцепторных соединениях с акцепторами на основе 1,8-нафталимида методом ВР ЭПР.

В части 3.1 главы дополнительно уточняется актуальность этой части работы.

Часть 3.2 посвящена рассмотрению Д-А диад, где донор электрона – антрацен (An), а акцептор – нафталимид (NI): 2-An-NI, 9-An-NI, An-Ph-NI и An-MPh-NI (Рисунок 1). Интересно, что оба хромофора в паре в чистом состоянии демонстрируют значительную эффективность интеркомбинационной конверсии. Это позволяет на их примере проследить влияние структуры Д-А диады на её механизм. Структуры при этом варьировались за счёт положений соединения донора и акцептора друг с другом, введения фенильной группы между ними, а также метилирования последней.

ВР ЭПР-спектры соединений, в которых донор и акцептор соединены напрямую (2-An-NI и 9-An-NI) состоят только из сигналов *T, локализованных на An-компоненте (Рисунок 2). Эти результаты подтверждаются результатами квантовохимических расчётов, предоставленных нашими коллегами [A1]. При этом параметры электронной спиновой поляризации спектров не совпадают с параметрами триплета, сформированного на чистом антрацене за счёт интеркомбинационной конверсии, индуцированной спин-орбит-

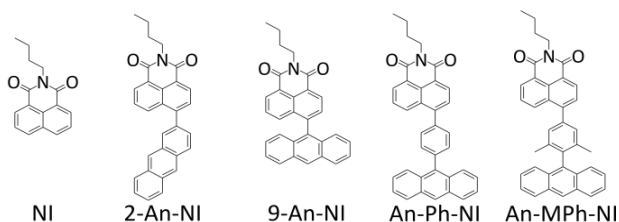


Рисунок 1. Химические структуры диад NI-An

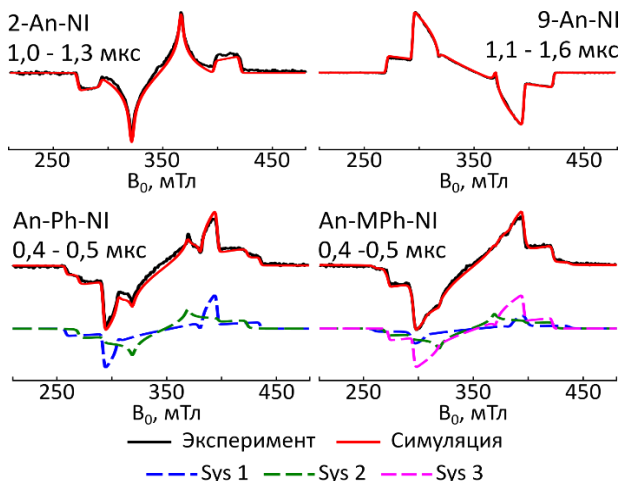


Рисунок 2. Спектры ВР ЭПР диад в стеклованном толуоле при 80 К и их симуляции с использованием двух или трёх вкладов с различными параметрами. Sys 1" – ³ЛВ незамещённого NI, "Sys 2" – ³ЛВ незамещённого антрацена; "Sys3" – предположительно локализованный на An СОПЗ-ИКК триплет. $\lambda_{ex} = 355$ нм

тальным взаимодействием (СО-ИКК). Это исключает такой механизм формирования *Т в них. Исходя же из того, что характерные времена переноса заряда, согласно данным лазерного импульсного фотолиза (предоставлены соавторами) [A1] в диадах в ~ 2-3 раза меньше, чем характерные времена интеркомбинационной конверсии на NI, возможной остаётся только интеркомбинационная конверсия, индуцированная спин-орбитальным взаимодействием в процессе переноса заряда (СОПЗ-ИКК механизм). Таким образом механизм формирования *Т в диадах 2-An-NI и 9-An-NI – СОПЗ-ИКК.

ВР ЭПР-спектры диад с расстоянием между донором и акцептором, увеличенным при помощи фенильного линкера, численно воспроизводятся только в модели с вкладами от нескольких триплетных состояний (Рисунок 2). При этом спектр An-Ph-NI хорошо воспроизводится как сумма сигналов от триплетов, образованных в результате СО-ИКК отдельно на NI и на An-компоненте и локализованных на тех же хромофорах.

С другой стороны, для воспроизведения спектра An-MPh-NI только этих двух вкладов недостаточно. Его спектр может быть воспроизведён либо изменением параметров \tilde{D} -тензора и параметров электронной спиновой поляризации одного из сигналов, либо добавлением третьего сигнала в спектр. Основываясь на результатах оптических методов (предоставлены соавторами) [A1], этот третий сигнал должен быть сигналом триплета, образованного по механизму СОПЗ-ИКК. Именно последняя интерпретация спектра ВР ЭПР An-MPh-NI (сигналы двух СО-ИКК триплетов и одного СОПЗ-ИКК) наиболее вероятна по совокупности результатов использованных методов.

Интересно, что двугранный угол между плоскостями An и NI-компонент больше у An-Ph-NI чем у An-MPh-NI (52° против 15° соответственно), однако угол между плоскостями фенильного кольца и NI-компоненты ближе к 90° именно у последнего (88° против 55° у An-Ph-NI). Это может означать, что эффективность СОПЗ-ИКК определяется именно последним двугранным углом. Углы определены методами квантовой химии и предоставлены нашими коллегами [A1].

Часть 3.3 описывает результаты изучения фотофизики диад РВl-An: РВl-9-An, РВl-2-An, РВl-bis-2-An (Рисунок 3) [A2].

Периленбисимид (РВl) был выбран из-за своей востребованности, например, в фотовольтаике и фотосинтезе. Антрацен был добавлен в диады как относительно слабый донор электрона, так как в ранее описанных в литературе исследованиях Д-А диад на основе РВl с более сильными донорами электрона формирования триплетов не наблюдалось.

Методом ВР ЭПР-спектроскопии (Рисунок 4) было показано (на основе параметров \hat{D} -тензора), что у соединений PBI-2-An и PBI-Bis-2-An нижнее триплетное состояние локализовано на PBI-компоненте. Параметры электронной спиновой поляризации их спектров указывают на то, что в результате интеркомбинационной конверсии в них преимущественно заселяются $|T_X^{ZFS}\rangle$ -состояния (триплетное состояние, соответствующее вращению вокруг оси X \hat{D} -тензора).

Кроме того, была отмечена зависимость параметров их спиновой поляризации от числа присоединённых доноров: спектр PBI-2-An можно охарактеризовать параметрами $[p_X : p_Y : p_Z] = [1 : 0,12 : 0]$, а PBI-Bis-2-An – $[1 : 0,81 : 0]$. То есть у триады $|T_Y^{ZFS}\rangle$ -состояние заселяется более эффективно, чем у аналогичной диады.

Другой важный вывод касается эволюции формы линии спектров: в обоих случаях результат эволюции – спин-поляризованный спектр, характеризующийся преимущественной населённостью $|T_Z^{ZFS}\rangle$ -состояния и наименьшей – $|T_X^{ZFS}\rangle$ -состояния. Мы связываем такую эволюцию спиновой поляризации Д-А соединений с анизотропией гибели подуровней их нижних триплетных состояний.

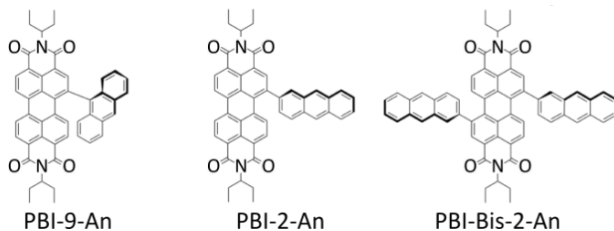


Рисунок 3. Химические структуры соединений PBI-An

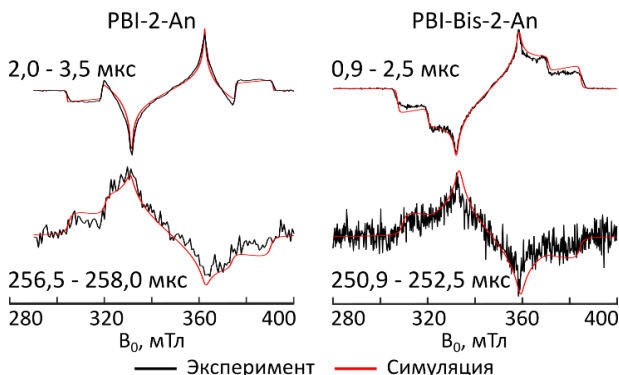


Рисунок 4. ВР ЭПР-спектры (черные линии) соединений в стеклованном растворе толуол/2-Ме-ТГФ (3:1, v/v) при 80 К и их моделирование (красные линии). Фотовозбуждение проводилось наносекундным импульсным лазером при $\lambda_{ex} = 532$ нм (частота повторения 10 Гц)

В части 3.4 представлены результаты исследований Д-А соединений PBI-борон-дипиррометен (BODIPY, BDP): BDP-PBI-1, BDP-PBI-2 и BDP-PBI-3 (Рисунок 5). BODIPY здесь был введён как ещё более слабый донор электрона чем антрацен в части 3.3. Кроме того, предполагалось, что введение фенильной группы между компонентами BDP и PBI ещё сильнее уменьшит взаимодействие доноров и акцептора. Как следствие, появится возможность проследить влияние ослабления этого взаимодействия на протекание интеркомбинационной конверсии.

Было отмечено, что ВР ЭПР-спектры соединений BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2 в максимуме кинетик сигналов ЭПР асимметричны (Рисунок 6). Причём такая форма линии спектров характерна только для суперпозиции сигналов, один из которых – триплет, сформированный по РП-ИКК

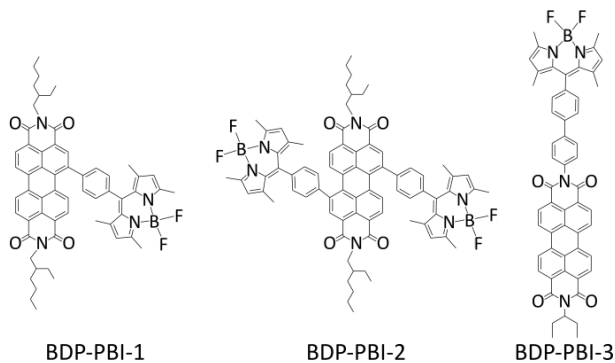


Рисунок 5. Химические структуры соединений PBI-BDP

механизму со смешиванием синглетного ($|S\rangle$) и $|T_+\rangle$ состояний (в базисе высокого магнитного поля). Действительно, представленные спектры успешно воспроизведены нами в модели суперпозиции триплетов, образованных по РП-ИКК механизмам ($|S\rangle-|T_+\rangle$ и $|S\rangle-|T_0\rangle$ смешивание) и триплета, образованного в результате интеркомбинационной конверсии за счёт спин-орбитального взаимодействия. Исходя из результатов, полученных нашими коллегами другими методами [A3], последний сигнал мы приписываем СОПЗ-ИКК триплету.

Заметим, что у описанных выше СОПЗ-ИКК триплетов преимущественно населены их $|T_Y^{ZFS}\rangle$ -состояния. Это отличает их от *Т группы PBI-An, у которых преимущественно были населены $|T_X^{ZFS}\rangle$ -состояния.

Возвращаясь к триплетам, заселённым по РП-ИКК механизму, отмеченное смешивание $|S\rangle-|T_+\rangle$ и $|S\rangle-|T_0\rangle$ состояний может наблюдаться, если в изучаемом ансамбле молекул имеет место разброс по величине обменного взаимодействия от $|\hat{H}_{exch}| \approx 0$ до $|\hat{H}_{exch}| \approx 10$ ГГц. Так как длина мостика между донором и акцептором в соединениях мала, был сделан вывод, что распределение по величине $|J|$ вызвано распределением по двугранным углам в соединениях.

Кроме того, анализ параметров \hat{D} -тензоров соединений показал, что их нижние триплетные состояния локализованы на РВИ-компонентах. Этот вывод согласуется с результатами других методов, предоставленных соавторами [A3].

Также, аналогично группе соединений РВИ-An, спиновая поляризация в соединениях с двумя и одним донором отличается; и формы линий ЭПР-спектров меняются со временем. При этом в результате эволюции так же формируются триплеты с преимущественной населённостью $|T_Z^{ZFS}\rangle$ -состояний и наименьшей – $|T_X^{ZFS}\rangle$. Данный эффект, как и у соединений РВИ-An, связан с анизотропией гибели триплетных подуровней.

Четвёртая глава посвящена ВР ЭПР-спектроскопическим исследованиям Д-А соединения NI-PXZ (Рисунок 7), демонстрирующего важный для разработки органических светодиодов эффект термически активированной замедленной флуоресценции. Причём этот эффект был зарегистрирован только в спектрах флуоресценции в гексане. С повышением полярности растворителя уже в толуоле эффект не наблюдался (результаты были получены нашими коллегами) [A4].

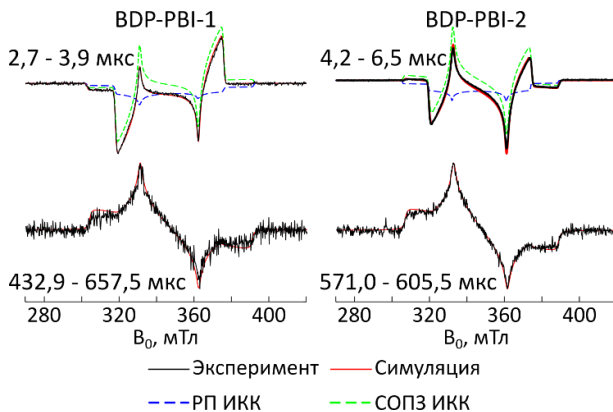


Рисунок 6. ВР ЭПР-спектры при разных задержках от вспышки лазера (черные линии) и их моделирование (красные линии) соединений BDP-PBI-1 и BDP-PBI-2 в толуоле при 80 К (стекло); синие и зелёные пунктирные линии – вклады сигналов триплетов, заселённых по механизму РП-ИКК и СОПЗ-ИКК соответственно. $\lambda_{ex} = 532$ нм.

ВР ЭПР-спектр диады, полученный в толуоле при 80 К (Рисунок 8), не может быть воспроизведён в модели простого сигнала триплета, образованного по любому механизму интеркомбинационной конверсии. Также он не может быть воспроизведён как суперпозиция таких сигналов.

Однако такая форма линии напоминает форму линии спектра, наблюдаемую при химическом обмене нескольких парамагнитных состояний. Кроме того, эволюция сигнала, в результате которой центр спектра смещается в область большего g -фактора, также предсказывается в известной из литературы модели химического обмена двух поляризованных триплетных состояний [1].

В итоге в такой модели в режиме быстрого обмена спектр, наблюдаемый для диады NI-PXZ, был численно воспроизведён. Для этого использовался эффективный \hat{D} -тензор с параметрами $D = 1484$ МГц и $E = 109$ МГц. Если предположить, что в обмене участвуют два триплета с коллинеарными \hat{D} -тензорами, один из которых – триплет, локализованный на NI-компоненте с параметрами \hat{D} -тензора чистого NI ($D = 2475$ МГц, $E = 135$ МГц), то параметры второго триплета можно оценить как $[D_2, E_2] = [493, 83]$ МГц. Они, в свою очередь, соответствуют в 1,7 раз более делокализованному триплету – оценка в приближении точечных диполей. Именно это ожидается для триплетного состояния с переносом заряда ($^3\text{ПЗ}$) обсуждаемой диады. Параметры для незамещённого нафталимида, использованные здесь, также определены нами из эксперимента.

Кроме того, в пользу обмена триплетов с коллинеарными \hat{D} -тензорами свидетельствуют эффективные ширины линий, использованные для численного моделирования спектра NI-PXZ – наибольшее уширение (~ 700 МГц) было использовано для сигнала канонических Z-ориентаций, что соответствует наиболее медленному их обмену. Наименьшее уширение (~ 70 МГц) было использовано для X-ориентаций. Качественно такая картина как раз и

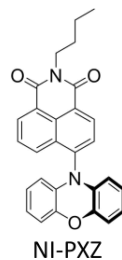


Рисунок 7. Химическая структура NI-PXZ

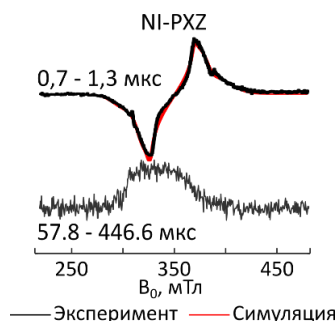


Рисунок 8. ВР ЭПР-спектры NI-PXZ при разных задержках от вспышки лазера (черные линии) и симуляция спектра в максимуме кинетики ЭПР-сигнала (красная). $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм; 2-МетГФ/толуол (1:3, v/v); $T = 80$ К (стекло)

соответствует обмену между двумя триплетами с коллинеарными осями \hat{D} -тензоров: в этом случае в режиме самого быстрого обмена будут находиться линии X-ориентаций; самого медленного – Z-ориентаций.

Более того, химический обмен косвенно предсказывается близостью уровней энергии локализованного преимущественно на NI-компоненте триплетного состояния ($^3\text{ЛВ}(\text{NI})$) и состояния с переносом заряда диады в толуоле (ПЗ). Указанные уровни энергии определены нашими коллегами с применением различных методов [A4]. Уровни энергии $^3\text{ЛВ}(\text{NI})$ были оценены методом TDDFT; энергии ПЗ-состояний в толуоле и гексане определены из спектров поглощения УФ-видимого диапазона и спектров флуоресценции [A4].

Таким образом, нами был обнаружен химический обмен локализованного на NI-компоненте триплетного состояния и триплетного состояния с переносом заряда в диаде NI-PXZ, которая в гексане демонстрирует эффект термически активированной замедленной флуоресценции. Важно отметить, что химический обмен наблюдался нами в толуоле, где эффект замедленной флуоресценции зарегистрирован не был. Это делает наблюдение химического обмена в диаде маркером того, что в ней возможно протекание термически активированной замедленной флуоресценции.

Альтернативная химическому обмену интерпретация спектра NI-PXZ – сильно выраженная анизотропия релаксации его триплетных подуровней. Однако результаты других методов дают больше аргументов именно в пользу гипотезы обмена.

Пятая глава диссертации описывает исследования методом ВР ЭПР-спектроскопии Д-А диад родамин-нафталиндиимид (Rho-NDI, Рисунок 9), которые демонстрируют редко достижимые долгие времена жизни состояний с разделением заряда (CPЗ).

Времена жизни CPЗ диад были определены нашими коллегами методами лазерного импульсного фотолиза различных диапазонов,

причём к CPЗ в диадах были отнесены два сигнала в каждом образце, где наблюдается CPЗ. Времена жизни одного из них меньше 1 пс, второго $\sim 0,1 - 0,8$ мкс (при 20°C): Rho-

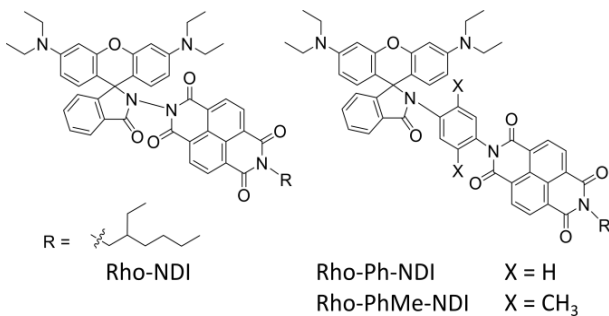


Рисунок 9. Химические структуры соединений Rho-NDI

NDI(толуол) – $\sim 0,4$ мкс; Rho-Ph-NDI(ацетонитрил) – $\sim 0,7$ мкс; Rho-PhMe-NDI(толуол) – $\sim 0,6$ мкс. Первый сигнал предварительно был отнесён к гибели CP3 со спином $S = 0$, второй – CP3 со спином $S = 1$. Это предполагает реализацию так называемого спинового контроля рекомбинации заряда [A5].

В спектрах ВР ЭПР, полученных для растворов молекул в стеклованном толуоле при 80 К, мы наблюдали два сигнала (Рисунок 10). Более широкий сигнал с хорошей точностью совпадает со спектром чистого нафталиндиимида. Также совпадают и параметры их \hat{D} -тензоров и спиновой поляризации. На этом основании мы отнесли широкие сигналы в спектрах диад к триплетам, образованным в результате СО-ИКК на их NDI-компонентах.

Узкие сигналы были с хорошей точностью воспроизведены в модели спин-коррелиро-

ванной радикальной пары. В контексте исследованных процессов это означает, что наблюдаются сигналы CP3. Причём использованные для симуляций параметры дипольного взаимодействия с хорошей точностью согласуются с оценкой в приближении точечных диполей – для оценки использовались геометрии молекул, определённые методами квантовой химии (расчёты были предоставлены коллабораторами [A5]). Такое соответствие указывает на достоверность симуляций спектров.

Интересно, при этом, что обменное взаимодействие в диадах, определённое из симуляций, не превосходит $|J| \sim 30$ МГц. Таким образом наблюдаемые долгоживущие CP3 в диадах достигаются при относительно слабом обменном взаимодействии в них. Более того, наибольшие времена жизни

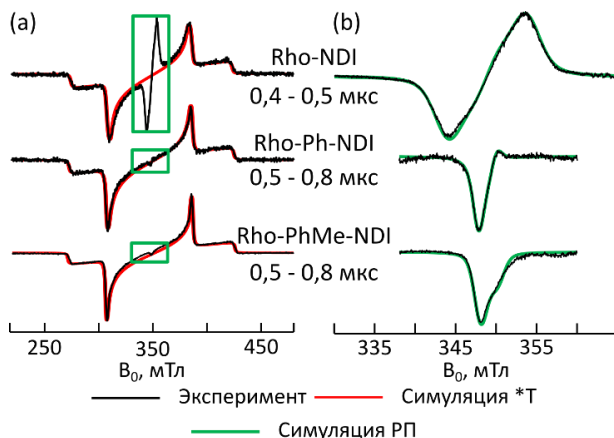


Рисунок 10. (а) ВР ЭПР-спектры соединений Rho-NDI, (б) увеличенные области в центральных полях спектров (с коррекцией базовой линии). Симуляции триплетов показаны красным цветом, симуляции РП – зелёным, экспериментальные результаты – черным. $\lambda_{ex} = 355$ нм и $T = 80$ К, толуол (стекло)

СРЗ достигаются в диадах с большими расстояниями между донором и акцептором (по результатам, предоставленных нашими коллегами [A5]).

Шестая глава посвящена изучению гелицена BODIPY (Рисунок 11), в котором за счёт понижения симметрии его π -системы увеличивается эффективность интеркомбинационной конверсии [A6].

Методом ВР ЭПР-спектроскопии (Рисунок 12) нами было обнаружено, что параметр D \hat{D} -тензора hely-BDP заметно меньше, чем у йодированного чистого BODIPY (BDP-2), π -система которого гораздо сильнее локализована ($|D|(\text{hely-BDP}) = 69,5$ мТл, $|D|(\text{BDP-2}) = 104,6$ мТл). В дополнение, этот параметр заметно близок к параметру D ранее исследованного гелицена BODIPY ($|D|(\text{hely-BDP-2}) = 59,5$ мТл) [2].

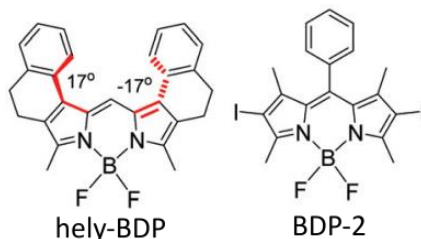


Рисунок 11. Химические структуры hely-BDP и BDP-2

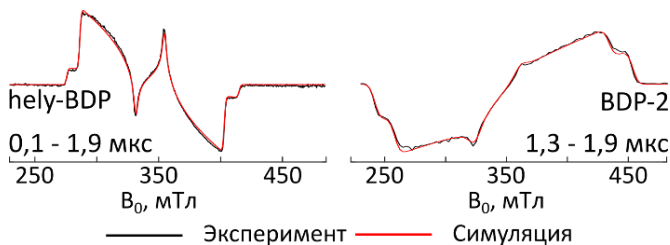


Рисунок 12. Спектры ВР ЭПР hely-BDP и BDP-2 (чёрные) и их симуляции (красные линии). $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм; толуол/2-Ме-ТГФ (3:1, v/v); $T = 80$ К (стекло).

Таким образом мы показали, что в hely-BDP спиновая плотность триплетного состояния делокализована по всей расширенной π -системе молекулы. Это косвенно подтверждает то, что на эффективность интеркомбинационной конверсии в молекуле влияет понижение симметрии последней.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР) показано формирование фотовозбужденного триплетного состояния в донорно-акцепторных диадах на основе антрацена (An) и нафталимида (NI) (2-An-NI, 9-An-NI, An-Ph-NI и An-MPh-NI) по двум механизмам интеркомбинационной конверсии: интеркомбинационной конверсии, вызванной спин-орбитальным взаимодействием на отдельном хромофоре (СО-ИКК) и интеркомбинационной конверсии, вызванной спин-орбитальным взаимодействием при переносе заряда между хромофорами диады (СОПЗ-ИКК). Триплеты по первому механизму формируются только в диадах с фенильным мостиком между хромофорами (An-Ph-NI и An-MPh-NI). Триплеты по второму механизму (СОПЗ-ИКК) формируются во всех диадах, за исключением An-Ph-NI, что указывает на влияние величины двугранного угла между плоскостями фенильного мостика и NI на эффективность СОПЗ-ИКК.
2. Показано, что скорость спада сигнала ВР ЭПР исследованных производных фенилбисимида (PBI) – PBI-An и PBI-борон-дипиррометен (BODIPY, BDP), – зависит от ориентации молекул относительно постоянного магнитного поля. Выявлен СОПЗ-ИКК механизм формирования триплетного состояния в соединениях PBI-An. Для диад PBI-BDP показано протекание интеркомбинационной конверсии по двум механизмам – СОПЗ-ИКК и радикально-парному механизму (РП-ИКК). В последнем случае происходит смешивание как $|S\rangle \leftrightarrow |T_0\rangle$, так и $|S\rangle \leftrightarrow |T_{+1}\rangle$ состояний, свидетельствуя о распределении величины обменного взаимодействия $|J|$ в ансамбле молекул одного соединения. Доминирование одного из механизмов РП-ИКК или СОПЗ-ИКК в соединениях PBI-BDP определяется двугранными углами между плоскостями донора и акцептора. Параметры электронной спиновой поляризации диад зависят от структуры и числа молекул донора, присоединенных к PBI.
3. В донорно-акцепторной диаде нафталимид-феноксазин (NI-PXZ), проявляющей эффект термически активированной замедленной флуоресценции, методом ВР ЭПР-спектроскопии обнаружен химический обмен между электронно-возбужденными парамагнитными состояниями молекулы. На основании анализа величин расщепления в нулевом поле (D и E) и типов наблюдаемой спиновой поляризации показано, что обмен протекает между триплетным состоянием с разделением заряда и локализованным на NI возбужденным триплетным состоянием.
4. Исследованы особенности фотоиндуцированной спиновой динамики в семействе донорно-акцепторных диад на основе родамина (Rho) и нафталиндинида (NDI) (Rho-NDI, Rho-Ph-NDI и Rho-PhMe-NDI), в которых достигаются большие времена жизни состояний с разделением

заряда (от ~100 нс в Rho-NDI до 700 нс в Rho-Ph-NDI). В ВР ЭПР-спектрах диад наблюдались как сигналы триплета, локализованного на NDI, так и сигнал состояния с разделением заряда. Анализ результатов моделирования спектров состояния с разделением заряда показал, что спиновый контроль рекомбинации заряда в исследованных молекулах реализуется при относительно слабом обменном взаимодействии ($|J| \sim 30$ МГц).

5. Показана делокализация спиновой плотности триплетного состояния гелиценовой производной хромофора BDP (hely-BDP) на расширенную π -систему молекулы. Это подтверждает, что увеличение эффективности интеркомбинационной конверсии в молекуле hely-BDP по сравнению с немодифицированной молекулой BDP обусловлено понижением её симметрии.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Chen, K.; **Kurganskii, I. V.**; Zhang, X.; Elmali, A.; Zhao, J.; Karatay, A.; Fedin, M. V. Intersystem Crossing and Electron Spin Selectivity in Anthracene-Naphthalimide Compact Electron Donor-Acceptor Dyads Showing Different Geometry and Electronic Coupling Magnitudes / K. Chen [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – № 27. – P. 7572-7587. [doi: 10.1002/chem.202100611](https://doi.org/10.1002/chem.202100611)
- A2. Rehmat, N.; **Kurganskii, I. V.**; Mahmood, Z.; Guan, Q. L.; Zhao, J.; Xing, Y. H.; Gurzadyan, G. G.; Fedin, M. V. Spin–Orbit Charge-Transfer Intersystem Crossing in Anthracene–Perylenebisimide Compact Electron Donor–Acceptor Dyads and Triads and Photochemical Dianion Formation / N. Rehmat [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – № 17. – P. 5521-5535. [doi: 10.1002/chem.202005285](https://doi.org/10.1002/chem.202005285)
- A3. Chen, X.; Rehmat, N.; **Kurganskii, I. V.**; Maity, P.; Elmali, A.; Zhao, J.; Karatay, A.; Mohammed, O. F.; Fedin, M. V. Efficient Spin–Orbit Charge-Transfer Intersystem Crossing and Slow Intramolecular Triplet–Triplet Energy Transfer in Bodipy–Perylenebisimide Compact Dyads and Triads / X. Chen [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2023. – Vol. 29. – № 61. – P. e202302137. [doi: 10.1002/chem.202302137](https://doi.org/10.1002/chem.202302137)
- A4. Zhang, X.; Liu, X.; Taddei, M.; Bussotti, L.; **Kurganskii, I.**; Li, M.; Jiang, X.; Xing, L.; Ji, S.; Huo, Y.; Zhao, J.; Di Donato, M.; Wan, Y.; Zhao, Z.; Fedin, M. V. Red Light-Emitting Thermally-Activated Delayed Fluorescence of Naphthalimide-Phenoxazine Electron Donor-Acceptor Dyad: Time-Resolved Optical and Magnetic Spectroscopic Studies / X. Zhang [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2022. – Vol. 28. – № 37. – P. e202200510. [doi: 10.1002/chem.202200510](https://doi.org/10.1002/chem.202200510)
- A5. Xiao, X.; **Kurganskii, I.**; Maity, P.; Zhao, J.; Jiang, X.; Mohammed, O. F.; Fedin, M. A long-lived charge-separated state of spiro compact electron donor–acceptor dyads based on rhodamine and naphthalenediimide chromophores / X. Xiao [et al.] // Chemical Science. – 2022. – Vol. 13. – № 45. – P. 13426-13441. [doi: 10.1039/D2SC04258D](https://doi.org/10.1039/D2SC04258D)
- A6. Dong, Y.; Kumar, P.; Maity, P.; **Kurganskii, I.**; Li, S.; Elmali, A.; Zhao, J.; Escudero, D.; Wu, H.; Karatay, A.; Mohammed, O. F.; Fedin, M. Twisted BODIPY derivative: intersystem crossing, electron spin polarization and application as a novel photodynamic therapy reagent / Y. Dong [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – Twisted BODIPY derivative. – № 14. – P. 8641-8652. [doi: 10.1039/D1CP00948F](https://doi.org/10.1039/D1CP00948F)

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- T1. X International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets" (Новосибирск, Россия, 9-14 июля 2023 года)
- T2. X International Voevodsky Conference "Physics And Chemistry Of Elementary Chemical Processes" (VVV-2022) (Новосибирск, Россия, 5-9 сентября 2022 года)
- T3. ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021 (Осака, Япония (on-line конференция), 20-27 августа 2021 года)

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kandrashkin Y.E. Reversible triplet energy hopping in photo-excited molecules: A two-site model for the spin polarization / Y.E. Kandrashkin, M. Di Valentin, A. van der Est // The Journal of Chemical Physics. – 2020. – Vol. 153. – № 9. – P. 094304.
2. Wang Z. Elucidation of the Intersystem Crossing Mechanism in a Helical BODIPY for Low-Dose Photodynamic Therapy / Z. Wang [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Vol. 59. – № 37. – P. 16114-16121.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит проф. Федина Матвея Владимировича за его неоценимые помощь, поддержку и наставление. Также автор выражает благодарность Веберу Сергею Леонидовичу, Мельникову Анатолию Романовичу и Иванову Михаилу Юрьевичу за создание и помощь с настройкой ВР ЭПР-спектрометра; всему коллективу МТЦ СО РАН и лаборатории ЭПР в особенности. Кроме того, автор благодарит проф. Цзяньчжана Жао и коллектив лаборатории тонкой химии технологического университета города Далиань (КНР) за возможность работы над интересными научными проектами. А также, благодарит всех участников коллаборации, собранной проф. Ц. Жао, за их вклад в работы, результаты которых представлены в данном труде.

Отдельно благодарит всех своих учителей, деканат физического факультета НГУ и отдельно кафедру химической физики ФФ НГУ.

Особую благодарность автор выражает своей семье за любовь и поддержку.