

ДИНАМИКА ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В БЕНЗОТИАЗОЛ-АНИЛИНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ

Степура В.И.^{1,2}

¹Гродненский госуниверситет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь

²Международный государственный экологический институт им. А.Д. Сахарова БГУ,
Минск, Беларусь

Фотоиндуцированные процессы переноса заряда и структурных перестроек в молекулах лежат в основе механизмов таких фотобиологических процессов, как фотосинтез [1], фоторецепция [2], и их характерные времена могут достигать фемтосекундного диапазона.

Катионные бензотиазол-анилиновые красители, одним из представителей которых выступает тиофлавин Т – флуоресцентный сенсор для детекции амилоидных фибрилл, являются удобной моделью для изучения динамики процесса внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном электронном состоянии, сопровождаемого перестройкой геометрии (twisted intramolecular charge transfer, TICT). Сенсорные свойства данных красителей к вязкости и полярности микроокружения определяются протеканием реакции переноса заряда с формированием промежуточного нефлуоресцентного TICT-состояния в соответствии с моделью Гласбека [3].

Изменение геометрии молекул красителя при формировании TICT-состояния может быть описано с использованием двух структурных координат: 1) кручением относительно С-С связи, соединяющей бензотиазольный и анилиновый фрагменты, и 2) изгибом длинной оси молекулы [4].

В зависимости от соотношения характерных времен сольватной и внутримолекулярной структурной релаксации, следующих за поглощением фотона молекулой, проявляются два режима протекания реакции переноса заряда с динамикой: 1) превышающей скорость сольватной релаксации и 2) ограниченной скоростью сольватной релаксации. Данное поведение определяет зависимость динамики TICT-реакции от полярных свойств среды [5].

Введение заместителей в структуру катионных бензотиазол-анилиновых красителей позволяет в ~30 раз изменять эффективную скорость реакции переноса заряда в возбужденном состоянии, подстраивая сенсорные свойства молекул для разных диапазонов вязкостей. Основными факторами, влияющими на динамику TICT-процесса, являются метилирование атома азота бензотиазола, изменение электронно-донорных свойств анилинового фрагмента, изменение размера испытывающих взаимное вращение молекулярных фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция-2025», задание 3.01.3.3.

Библиографические ссылки

1. Romero E., Augulis R., Novoderezhkin V.I. et al. Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion // Nature Physics. 2014. Vol. 10. P. 676.
2. Polli D., Altoè P., Weingart O. et al. Conical intersection dynamics of the primary photoisomerization event in vision // Nature. 2010. Vol. 467. P. 440.
3. Stsiapura V. I. et al. Thioflavin T as a Molecular Rotor: Fluorescent Properties of Thioflavin T in Solvents with Different Viscosity // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 15893.
4. Stsiapura V. I. Solvent effect on excited state potential energy surfaces of Thioflavin T. Qualitatively different results by TDDFT and SA-2-CASSCF methods // J. Comput. Chem. 2020. Vol. 41. P. 1874-1884.
5. Stsiapura V. I. et al. Solvent Polarity Effect on Nonradiative Decay Rate of Thioflavin T // J. Phys. Chem. A. 2016. Vol. 120. P. 5481-5496.