

УДК 535.33.34:541.651:547.97

© 1991 г.

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ*Ищенко А. А.*

Рассмотрено влияние длины полиметиновой цепи, строения гетеро-остатков, природы заместителей, электронной асимметрии, взаимодействия хромофоров, строения ионных пар, фотохимических реакций с переносом протона и концентрации на спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Обсуждены особенности проявления этих свойств в малополярных средах, в том числе, в полимерных матрицах. Рассмотрена сольватохромия и сольватофлуорохромия полиметинов. Выявлены важнейшие факторы, влияющие на изменение спектрально-люминесцентных свойств цианинов в зависимости от их строения и природы среды. Обсуждены возможности применения полиметинов для решения различных задач, связанных с преобразованием световой энергии.

Библиография — 231 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1708
II. Влияние строения хромофора на спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей . . . . .	1709
III. Влияние природы противоиона на спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей . . . . .	1722
IV. Строение ассоциатов ионных пар полиметиновых красителей . . . . .	1725
V. Спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей в полимерных матрицах . . . . .	1728
VI. Влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей . . . . .	1732
VII. Заключение . . . . .	1737

## I. ВВЕДЕНИЕ

Полиметиновые (цианиновые) красители (ПК) являются уникальными преобразователями световой энергии в видимой и ближней ИК-области спектра [1]. Они способны усиливать и ослаблять излучение, изменять его длину волны, сенсibilизировать и десенсibilизировать различные фотопроцессы [2—6], что способствует их широкому применению в различных областях науки и техники [7]. Для эффективного поиска ПК, способных целенаправленно преобразовывать световую энергию, возникла необходимость в установлении закономерностей между их химическим строением и спектрально-люминесцентными свойствами.

За более чем вековую историю исследований ПК получены фундаментальные закономерности, связывающие окраску ПК с их строением, что дает возможность синтезировать красители с заданными максимумами поглощения  $\lambda_{\max}^u$  [8—10]. Интерес к ПК, несмотря на столь давнюю историю их исследований, в последнее время резко возрос. Это прежде всего обусловлено тем, что кроме своего традиционного применения в фотографической промышленности [10, 11], с середины 70-х годов ПК стали

широко использоваться в других областях техники, особенно, в бурно развивающейся квантовой электронике [2, 5, 12, 13]. Только применение ПК в качестве пассивных затворов позволило получить лазерные импульсы рекордно короткой длительности: фемтосекундные (струйные лазеры на красителях) в видимой области (487–508 [14], 553–570 [15], 576–615 [16], 652–694 нм [17]) и пикосекундные (твердотельные лазеры) в ближней ИК-области (750–790 [18], 1060 [19], 1320 [20] и 1540 нм [21]). Это открыло новые возможности для исследования сверхбыстрых фотопроцессов в химии и биологии [22]. На сегодняшний день ПК являются единственными из органических соединений красителями, использование которых в качестве активных лазерных сред обеспечивает генерацию (перестройку длины волны лазерного излучения) в области  $>1000$  нм: 1080–1170 [23], 1150–1240 [24], 1200–1320 [25], 1425 [26], 1550, 1600, 1800 нм [27]. Пассивная синхронизация и генерация излучения в этой области представляет большой интерес для волоконной оптики и медицины [28, 29].

Однако целенаправленный поиск цианинов для квантовой электроники уже не мог эффективно осуществляться только на основании закономерностей, связывающих лишь  $\lambda_{\text{max}}^u$  и строение ПК [8–10]. Возникла необходимость в установлении аналогичных закономерностей в люминесценции. Но и этого вскоре оказалось недостаточно для эффективного поиска ПК с заданными свойствами, так как одними и теми же значениями  $\lambda_{\text{max}}^u$  или  $\lambda_{\text{max}}^f$  могут обладать разные красители, резко отличающиеся по таким спектрально-люминесцентным свойствам, как квантовый выход флуоресценции  $\phi$ , время жизни возбужденного состояния  $\tau$ , форма полос (особенно их ширина  $\sigma$ ). Эти отличия определяют назначение ПК (для решения тех или иных задач). Так, красители с малыми значениями  $\sigma$ ,  $\phi$  и  $\tau$  используются в качестве пассивных затворов для модуляции добротности и синхронизации мод оптических квантовых генераторов [30, 31]. Наоборот, красители с большими значениями этих величин применяются как активные среды для лазеров с перестраиваемой частотой [2, 12]. Новые сферы применения ПК стимулировали исследование их спектрально-люминесцентных свойств, что привело к появлению в литературе многочисленных публикаций. Однако обзорных <sup>1</sup> работ на эту тему нет.

В настоящем обзоре впервые проводится систематический анализ литературных данных, включающих работы автора, в области спектрально-люминесцентных свойств ПК. Большое внимание уделено проблемам направленного изменения стоксовых сдвигов ( $\Delta S$ ) и квантовых выходов флуоресценции ПК, особенности их спектрально-люминесцентных свойств в малополярных средах (в том числе в полимерных матрицах), а также применению ПК в качестве преобразователей световой энергии. Рассматриваются перспективы дальнейших исследований в области спектрально-люминесцентных свойств ПК.

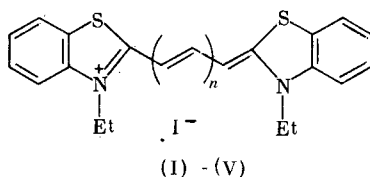
## II. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ХРОМОФОРА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Спектрально-люминесцентные свойства ПК, главным образом определяются их длинноволновым  $\pi-\pi^*$ -переходом, дипольный момент которого направлен вдоль цепи сопряжения от одного гетероостатка к другому. Вероятность этого перехода сильно зависит от структурных изменений в хромофоре. Поэтому строение хромофора существенно влияет на спектрально-люминесцентные свойства ПК.

<sup>1</sup> Имеются обзоры на аналогичную тему лишь для ароматических [32] и гетероциклических соединений [33].

# 1. Влияние длины полиметиновой цепи на спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей

Полиметиновая цепь (ПЦ) является важнейшим структурным фактором, определяющим спектрально-люминесцентные свойства ПК. На примере классических цианинов ряда бензотиазола (I)–(V) видно, что изменение ее длины всего лишь на одну виниленовую группу вызывает у симметричных ПК закономерный сдвиг как  $\lambda_{\max}^n$  [34], так и  $\lambda_{\max}^{\Phi}$  [35] примерно на 100 нм. Это хорошо согласуется с теоретическими моделями, предсказывающими изменение положения электронных полос с длиной ПЦ [36, 37].



Краситель	<i>n</i>	$\lambda_{\max}^n$ , нм	$\lambda_{\max}^{\Phi}$ , нм (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
(I)	1	560	580
(II)	2	665	683
(III)	3	770	793
(IV)	4	895	918
(V)	5	1000	1023

Форма полос, в отличие от их максимумов, с ростом *n* изменяется неодинаково в спектрах поглощения и флуоресценции (рис. 1, а, б). Удлинение ПЦ приводит к сильному падению избирательности поглощения (уменьшению интенсивности и уширению полос) [34]. При этом усиливается зависимость формы полос поглощения от природы растворителя (рис. 1, а). Наоборот, полосы флуоресценции сужаются с ростом *n*, а их форма практически не зависит от природы растворителя [38] (рис. 1, б).

Форма полос поглощения и флуоресценции ПК определяется главным образом вибронными и межмолекулярными взаимодействиями [34, 39]. Первые с ростом *n* у симметричных цианинов затухают, а последние усиливаются [34]. Уменьшение вибронных взаимодействий приводит к сужению полос, а увеличение межмолекулярных, наоборот, к уширению [34]. Описанные эффекты в спектрах тиацианинов (I)–(V) объясняются тем, что в поглощении доминирующую роль играют межмолекулярные взаимодействия, а во флуоресценции – вибронные [38].

Существенное влияние длина ПЦ оказывает на квантовый выход флуоресценции. Так, у симметричных тиацианинов (I)–(V) и их аналогов с бензоксазольными и индолениновыми остатками величина  $\Phi$  возрастает при увеличении *n* от 0 до 2–3 [35]. При *n* > 3 квантовый выход у этих ПК резко уменьшается [35]. При *n* = 0 и *n* ≥ 4 величина  $\Phi$  < 1%. Для ди- и трикарбоцианинов  $\Phi$  изменяются в пределах 25–58% [35].

Малые значения  $\Phi$  у низших винилов обусловлены эффектами, вызванными близким расположением ядер, приводящими либо к нарушению копланарности [40], либо к взаимодействию несвязанных гетероатомов [41]. Падение квантового выхода флуоресценции у высших винилов, по-видимому, обусловлено увеличением вероятности внутренней конверсии с ростом *n*, вследствие уменьшения энергетического зазора между основным (*S*<sub>0</sub>) и первым возбужденным (*S*<sub>1</sub>) состоянием [43, 44]. Такое утверждение хорошо согласуется с тем обстоятельством, что цианины (VI) ( $\lambda_{\max}^n$  = 876 нм,  $\Phi$  = 0,1%) и (VII) ( $\lambda_{\max}^n$  = 865 нм,  $\Phi$  = 0,2%), поглощаю-

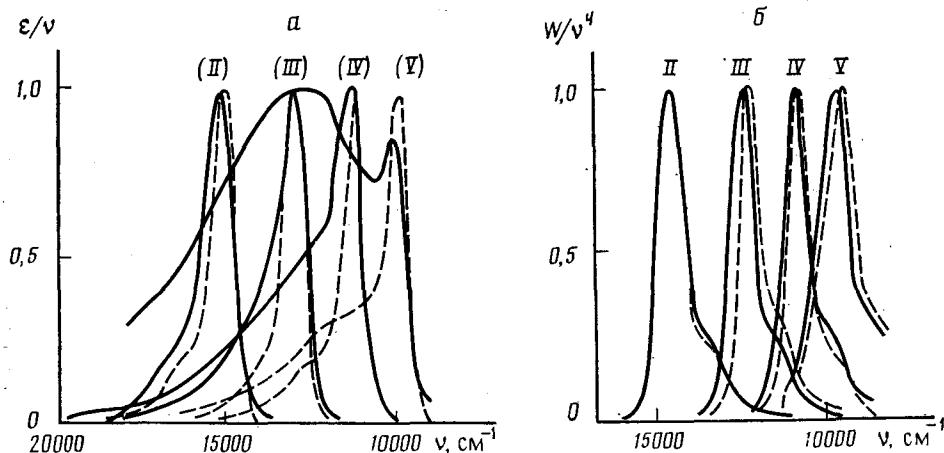
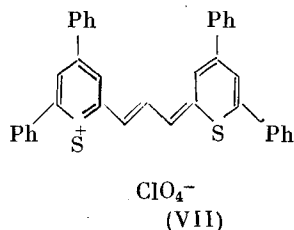
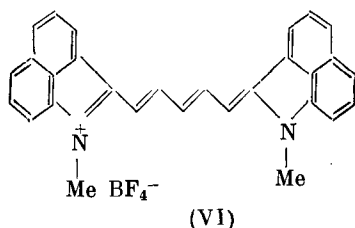


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) ПК (II)–(V) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (пунктирные линии) и ДМФА (сплошные линии)

щие при гораздо более короткой ПЦ практически в той же области, что и тетракарбоцианин (IV) [35], обладают практически такими же значениями  $\phi$ .



Времена жизни возбужденных состояний ПК с ростом  $n$  изменяются аналогично квантовым выходам флуоресценции, поскольку изменение  $\tau$  [45–47] при удлинении ПЦ обусловлено теми же причинами, что и изменение  $\phi$ .

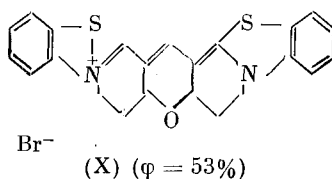
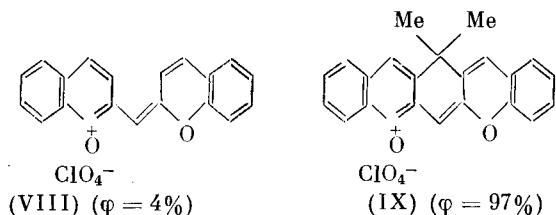
Обращает внимание тот факт, что у ПК с открытой ПЦ даже в оптимальной области поглощения, в которой внутренняя конверсия минимальна, квантовые выходы флуоресценции достигают главным образом значений 20–40% и лишь в случае оксатрикарбоцианина  $\phi=58\%$ . [35]. К тому же, возможно, что последнее значение завышено, как и значения  $\phi$  для тиа- и индотрикарбоцианинов, поскольку более поздние измерения других авторов [48] дали для названных ПК в 2 раза меньшие величины  $\phi$ . Эти факты свидетельствуют о том, что низкие значения квантовых выходов ПК с открытой ПЦ связаны не только с внутренней конверсией, но и с природой цепи.

У симметричных ПК длины углерод-углеродных связей ПЦ в значительной степени выравнены, как у ароматических соединений и приближаются к полусторонним [49]. Поэтому повороты вокруг таких связей по сравнению с простыми связями затруднены. Тем не менее, они не требуют большой энергии (33–63 кДж/моль) [40]. В основном состоянии незамещенные в ПЦ красители с  $n \geq 1$  преимущественно существуют в виде *транс*-изомера (по всей цепи) [4, 40]. При введении объемистых заместителей в ПЦ происходят повороты вокруг ее связей, приводящие к образованию различных типов *цис*-изомеров [4, 40].

При электронном возбуждении порядки углерод-углеродных связей в ПЦ существенно уменьшаются [50], что облегчает повороты вокруг них.

Поэтому ПК легко образуют фотоизомеры, которые служат основным «каналом» дезактивации энергии электронного возбуждения цианинов [4]. Образование фотоизомеров сильно уменьшает не только квантовый выход, но и время жизни возбужденного состояния [3, 51–53]. Поэтому кислородный аналог ПК(II), широко известный под названием DODCI, несмотря на то, что он в нормальном состоянии обладает наносекундным  $\tau$ , эффективно используется для пассивной синхронизации мод в лазерах на красителях в пико- и даже фемтосекундном режиме [54] (работает короткоживущий фотоизомер [55, 56]). Необходимо отметить, что дезактивация возбужденного состояния будет происходить не только при поворотах вокруг углерод-углеродных связей ПЦ, но и при наличии крутильных колебаний вокруг них [3, 4]. Если этим поворотам или колебаниям не воспрепятствовать, то никакие структурные изменения, благоприятствующие увеличению  $\phi$ , не смогут его повысить до значений, близких к 100%.

Одним из путей решения этой проблемы является жесткое закрепление звеньев ПЦ с помощью насыщенных мостиковых группировок. Так, у монометинцианина (VIII) с открытой ПЦ из-за низкого значения  $\phi$ , флуоресценция визуально не наблюдается [57]. У его аналога (IX) с жестко закрепленным хромофором «разгорается» настолько сильное золотисто-желтое свечение, что оно маскирует истинный, как и у соедине-



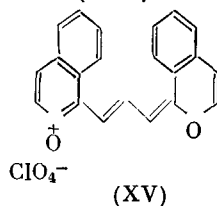
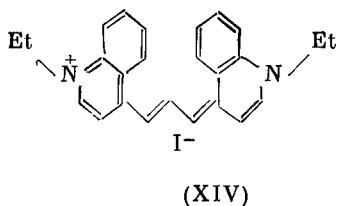
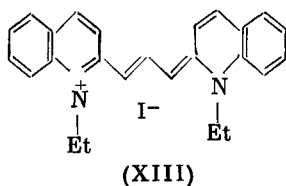
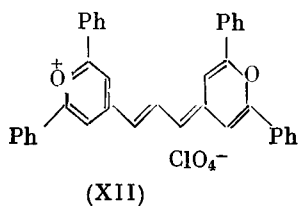
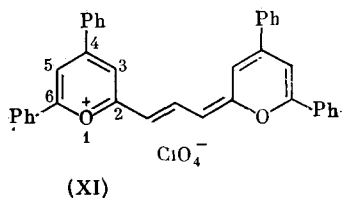
ния (VIII), малиновый цвет красителя. Резкий рост  $\phi$  наблюдается и при закреплении звеньев ПЦ у триметинцианинов, как, например, в случае ПК (X) [58–60]. У его бензоксазольных аналогов  $\phi = 80\div 90\%$  [58–60]. Цианины с полностью закрепленной ПЦ, содержащие пять и более метиновых групп, пока не известны. Правда, имеются ПК с длинной ЦП, в которой часть групп входит в состав насыщенных циклических группировок [61]. Однако закрепление только отдельных частей ПЦ не оказывает на величину  $\phi$  столь существенного влияния [62–65], как в рассмотренных выше случаях [58–60].

## 2. Влияние строения гетероостатков на спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей

Строение гетероостатков оказывает очень сильное влияние на спектрально-люминесцентные свойства ПК. Так, замена ядер бензотиазолия в красителях (I) и (II) соответственно остатками тиопирилия или бенз[с, d]индолия (ПК(VI) и (VII)) вызывает практически такие же сдвиги полос поглощения и люминесценции, как и удлинение ПЦ на две (~200 нм) и три (~300 нм) виниленовые группы. Таким способом можно получать глубокоокрашенные люминофоры с короткой ПЦ. Интерес к

таким ПК обусловлен прежде всего тем, что они обладают гораздо большей устойчивостью, чем красители с длинной ПЦ [8, 9].

Значительное влияние на спектрально-люминесцентные свойства ПК оказывает изомерия их гетероостатков. Так, цианины, у которых пирилие-вые или тиопирилиевые гетероциклы связаны с хромофором атомом С(2) (ПК(XI)), поглощают и люминесцируют значительно в более длинноволновой области спектра, чем изомерные им пирило-4-(или тиопирило-4-)цианины (ПК(XII)) [41]. У азотистых аналогов ПК(XI), (XII) [41] и хиноцианинов ПК(XIII) и (XIV) [66] наблюдается обратная картина.



ПК	$\lambda_{\max}^{\text{П}}$ , нм (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\sigma$ , см <sup>-1</sup>	$\phi$ , %	$\tau$ , пс	$\delta$
(XI)	800	1176	1	—	0,176
(XII)	686	801	9	—	0,116
(XIII)	607	975	$\leq 0,01$	9	0,182
(XIV)	713	769	2	37	0,083
(XV)	706	964	5	—	0,142

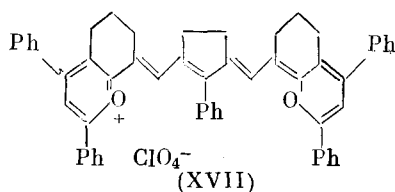
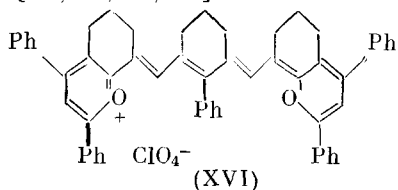
Это обусловлено тем, что в пирило-2- и тиопирило-2-цианинах углерод-углеродные связи в гетероостатках принимают меньшее участие в общей системе сопряжения, чем в пиридо-2-цианинах, вследствие меньшей склонности к сопряжению атомов О и S по сравнению с атомами N [41].

Изомерия гетероостатков также весьма существенно отражается на форме электронных полос ПК. Большинство симметричных цианинов, в том числе (XII) и (XIV), имеют характерную универсальную форму спектральной кривой с колебательным максимумом на ее коротковолновом краю [67, 68]. У пирило-2-цианинов и их аналогов она аномальна. При комнатной температуре на спектральной кривой этих соединений (например, для (IX), (XI) и (XIII)) имеется четыре колебательных максимума [57, 69, 70], что нетривиально для сложных органических красителей [71, 72]. У 2-изомеров полосы поглощения и люминесценции значительно шире [41, 66, 73–75], а величины  $\phi$  и  $\tau$  существенно меньше [76, 77], чем у ПК типа (XII) и (XIV).

На основании квантовохимических расчетов квадратичных изменений порядков связей ( $\delta$ ) при возбуждении [78], являющихся количественной мерой вибронных взаимодействий в хромофорах ПК, показано, что усиление колебательной структуры, уширение полос при переходе от 4- к 2-изомерам в ряду пирилоцианинов и их аналогов вызвано значительным усилением этих взаимодействий [79]. Такое усиление прежде всего обусловлено резким уменьшением порядка связи между атомами С(3) и С(4) при возбуждении, которое значительно превышает изменение порядков всех других связей, вследствие чего вносит существенный вклад в суммарную величину  $\delta$  [79].

Отсюда следует, что любая структурная модификация гетероостатков пирило-2-цианинов и их аналогов, препятствующая изменению длины связи между атомами С(3) и С(4), должна приводить к ослаблению вибронных взаимодействий. Весьма эффективно этого можно достичь в результате анцелирования по ней, так как оно, снижая ее порядок в основном состоянии, уменьшает его предел изменения при возбуждении. Действительно, связь между атомами С(3) и С(4) у цианина (XV) дает всего лишь 4%-ный вклад в суммарную величину  $\delta$ , тогда как аналогичная связь в красителе (XI) — 33%-ный [79]. В результате, у ПК (XV) происходит ослабление вибронных взаимодействий, сопровождающееся сужением полосы поглощения по сравнению с аналогичной полосой соединения (XI).

Вибронные взаимодействия в молекулах ПК являются одним из основных факторов, вызывающим уменьшение  $\phi$  и  $\tau$  [80, 81]. Поэтому вполне вероятно, что усиление вибронных взаимодействий при переходе от 4- к 2-изомерам приводит к затуханию этих величин. С этим утверждением согласуется тот факт, что пирило-2-трикарбоцианины (XVI) и (XVII) обладают рекордно короткими временами жизни возбужденных состояний ( $\leq 3$  пс) [19, 77]. Столь малые значения  $\tau$  дали возможность при использовании ПК (XVI), (XVII) и их аналогов в качестве пассивных затворов лазеров с  $\lambda = 1060$  нм генерировать импульсы сверхкороткой длительности [19, 77, 82, 83].



Следует однако отметить, что пирило-2- и тиопирило-2-цианины окрашены значительно глубже своих 4-изомеров (на  $\sim 100$ – $110$  нм) [41]. Поэтому можно предположить, что уменьшение величин  $\phi$  и  $\tau$  при переходе от последних к первым вызвано, согласно данным [43, 44], увеличением внутренней конверсии. Однако у изомерных хиноцианинов (XIII) и (XIV) наблюдаются те же тенденции в изменении этих величин, несмотря на то, что пинацианол (XIII) поглощает в значительно более коротковолновой области (на 106 нм), чем криптоцианин (XIV). Отсюда можно предположить, что вибронные взаимодействия играют доминирующую роль в уменьшении  $\phi$  и  $\tau$  при переходе от 2- к 4-изомерам.

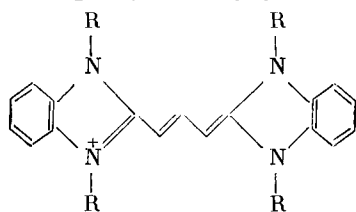
### 3. Влияние природы заместителей на спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей

Регулировать степень вибронных взаимодействий в молекулах ПК можно введением заместителей различной электронной природы [84] в разные положения гетероостатков [85–90] и в ПЦ [91, 92]. Например,

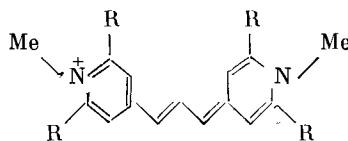
дополнительное усиление вибронных взаимодействий, а, следовательно, сокращение времени жизни возбужденного состояния у пирило-2-трикарбоцианинов (XVI) и (XVII) достигается за счет электронодонорных насыщенных циклических группировок [92].

Существенное влияние на дезактивацию электронно-возбужденных состояний оказывают заместители, содержащие тяжелые атомы, например Br и I [4]. Они значительно увеличивают вероятность интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T$ , вследствие чего сильно уменьшаются значения  $\phi$  и  $\tau$  соответствующих ПК [93]. Роль таких заместителей в ПЦ более существенна, чем в гетероостатках [93].

Большой интерес представляют заместители с собственной сопряженной системой электронов, так как они способны значительно увеличивать стоковые сдвиги в молекулах ПК. Так, замена этильных групп в цианине (XVIII) фенильными (ПК (XIX)), а еще лучше гетарильными (ПК (XX)) приводит к росту  $\Delta S$  и  $\phi$  [94].



$\text{ClO}_4^-$   
(XVIII)–(XX)



$\text{ClO}_4^-$   
(XXI), (XXII)

ПК	R	$\lambda_{\text{max}}^{\text{II}}$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Ф}}$ нм	$\phi$ , % (этанол)
(XVIII)	Et	500	515	0,5
(XIX)	Ph	519	563	5
(XX)	Py	530	593	25

ПК	R	$\lambda_{\text{max}}^{\text{II}}$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Ф}}$ нм ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
(XXI)	Me	610	620
(XXII)	Ph	644	673

Показано, что эти эффекты связаны с внутримолекулярными процессами [94]. Увеличение  $\phi$  при введении заместителей с собственной  $\pi$ -системой интерпретировано уменьшением вероятности образования стереоизомеров, вследствие «утяжеления» молекул ПК этими заместителями [94]. Рост стоковых сдвигов в цитируемой работе не объяснен. Однако это может быть легко сделано на основании анализа изменений электронного строения ПК (XIX) и (XX) при возбуждении.

В основном состоянии молекул цианинов (XIX) и (XX) фенильные (пиридные) группы за счет стерических препятствий со стороны атомов водорода в положениях 4,4'; 7,7' и 8,8' в значительной степени выведены из плоскости основного хромофора. В возбужденном состоянии, как это следует из данных квантовохимических расчетов ПК (XIX) по простому методу молекулярных орбиталей Хюккеля (рис. 2), связи между атомами N и C(2); C(4) и C(3a); C(7) и C(7a) сильно удлиняются (в расчетах использованы параметры, взятые из [95], угол поворота фенильной группы отображен значением  $\beta_{\text{C-Ph}}=0,7$ ). Это уменьшает стерические препятствия для поворота фенильных групп, вследствие чего они могут в значительной степени уплощаться при возбуждении. Их уплощению будет благоприятствовать также то обстоятельство, что в возбужденном состоянии повышаются порядки связей N–Ph (рис. 2). Более плоское строение фенил(пиридил)замещенных ПК (XIX) и (XX) в возбужденном состоянии по сравнению с основным приводит к большим батохромным сдвигам полос флуоресценции, чем полос поглощения. Поэтому переход от цианина (XVIII) к (XIX) и (XX) сопровождается ростом  $\Delta S$ .

На основании изложенного выше можно заключить, что введение в молекулы ПК заместителей с собственной сопряженной системой электро-



нов, способных уплощаться при возбуждении, приведет к увеличению стоксовых сдвигов. Действительно, замена метильных групп у цианина (XXI) на фенильные (ПК (XXII)) повышает  $\Delta S$ . Это вызвано тем, что Ph-группы в основном состоянии молекул из-за стерических препятствий со стороны NMe-группы в значительной степени выведены из плоскости хромофора [96], а в возбужденном, в результате уменьшения порядков связей между атомами С и N и повышения порядков связей С—Ph (рис. 2), они существенно уплощаются.

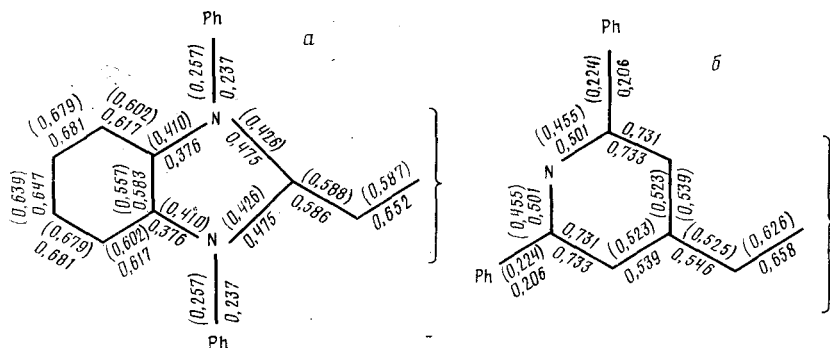
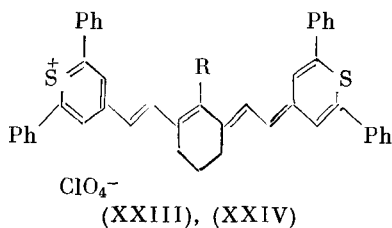


Рис. 2. Порядки  $\pi$ -связей в катионах ПК (XIX) (а) и (XXII) (б) в основном и возбужденном (цифры в скобках) состояниях

Аналогичным изменением конформации фенильной группы при возбуждении объяснялись аномальные стоксовы сдвиги у 2,6-дифенилзамещенных пиридиновых солей [97—100].

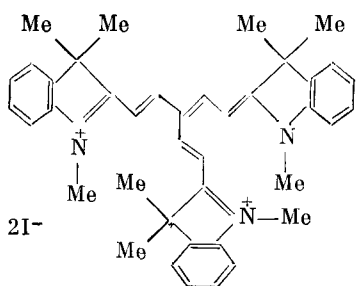
В *мезо*-положении трикарбоцианинов фенил также в значительной степени выведен из плоскости хромофора в основном состоянии [101]. Однако замещение атома водорода в этом положении у тиопирило-4-трикарбоцианина (XXIII) Ph-группой (соединение (XXIV)) практически не увеличивает  $\Delta S$  [102]. По-видимому Ph-группа у ПК (XXIV) в возбужденном состоянии мало уплощается.



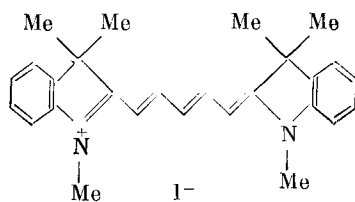
ПК	R	$\lambda_{\max}^{\pi}$ нм	$\lambda_{\max}^{\phi}$ нм (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
(XXIII)	H	1035	1090
(XXIV)	Ph	1040	1097

Особенно существенное увеличение стоксовых сдвигов достигается при введении в *мезо*-положение заместителей, приводящих к разветвлению ПЦ, т. е. к образованию трехъядерных ПК, например (XXV) и его аналогов [103, 104].

Величины  $\Delta S$  трехъядерного красителя (XXV) ( $1597 \text{ см}^{-1}$ ) почти в 2 раза превышают аналогичные величины соответствующего двухъядерного ПК (XXVI) ( $632 \text{ см}^{-1}$ ).



(XXV):  $\lambda_{\max}^n = 636 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\max}^\Phi = 698 \text{ нм}$



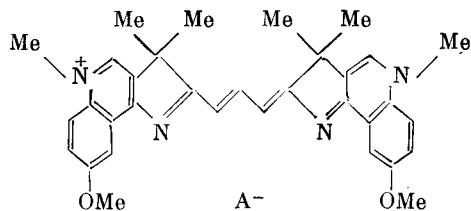
(XXVI):  $\lambda_{\max}^n = 640 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\max}^\Phi = 667 \text{ нм}$

Столь сильный эффект обусловлен тем, что при возбуждении молекулы (XXV) существенно изменяется ее геометрия в отличие от (XXVI). В основном состоянии трехъядерные красители имеют пропеллерообразное строение, а в возбужденном каждое из ядер поочередно становится перпендикулярно к плоскости двух других [103, 104]. У двухъядерных цианинов при возбуждении происходит, главным образом, изменение длин связей.

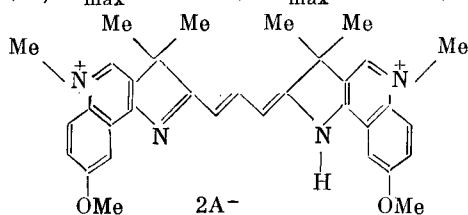
Рост стоксовых сдвигов у ПК (XXV) и его аналогов сопровождается, в противоположность цианинам (XVIII)–(XX), резким снижением  $\Phi$  [104, 105]. Это связано с тем, что у трехъядерных красителей нарушается копланарность и значительно сильнее выражено чередование связей в ПЦ, чем у соответствующих двухъядерных [103, 104]. В результате, у первых по сравнению с последними усиливаются вибронные взаимодействия и конформационные процессы, вследствие чего ПК XXV флуоресцируют гораздо слабее, чем — (XXVI).

#### 4. Фотохимические реакции с переносом протона

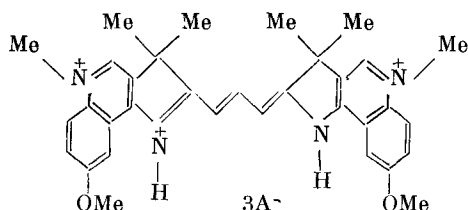
Большие значения стоксовых сдвигов при достаточно высоких квантовых выходах флуоресценции могут быть достигнуты на некоторых ПК, например (XXVII), с помощью обратимых фотохимических реакций переноса протона [106, 107]. В абсолютном этаноле этот краситель находится в монокатионной форме (XXVII, а). При подкислении слабой кислотой образуется протонированная дикатионная форма (XXVII, б). В ней нарушена электронная симметрия и укорочена цепь сопряжения, вследствие чего она поглощает в значительно более коротковолновой области спектра, чем (XXVII, а). В сильноокислых растворах соединение (XXVII)



(XXVII, а):  $\lambda_{\max}^n = 710 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\max}^\Phi = 735 \text{ нм}$ ;  $\Phi = 24\%$ .



(XXVII, б):  $\lambda_{\max}^n = 530 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\max}^\Phi = 650 \text{ нм}$ ;  $\Phi = 7\%$



(XXVII, в):  $\lambda_{\max}^u = 600$  нм;  $\lambda_{\max}^{\Phi} = 620$  нм;  $\varphi = 3,5\%$

существует в бипротонированной трикатионной форме (XXVII, в). В этом случае восстанавливается электронная симметрия молекулы, но цепь сопряжения оказывается укороченной. Поэтому полоса поглощения формы (XXVII, в) находится в промежуточной области между формами (XXVII, а) и (XXVII, б). Для ПК (XXVII) в основном состоянии реализуются равновесия (XXVII, а)  $\rightleftharpoons$  (XXVII, б) или (XXVII, б)  $\rightleftharpoons$  (XXVII, в) в зависимости от pH.

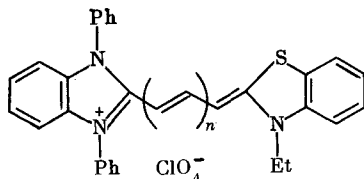
При возбуждении формы (XXVII, б) происходит отрыв протона, вследствие перераспределения электронной плотности в хромофоре. Поэтому в спектрах флуоресценции наряду с полосой дикатиона (XXVII, б) проявляется и полоса, отвечающая форме (XXVII, а) с высоким значением  $\varphi$ , обеспечивающая большой стоксов сдвиг относительно поглощения формы (XXVII, б). Это позволило использовать равновесие (XXVII, б)  $\rightleftharpoons$  (XXVII, а) для генерации лазерного излучения в области 720–840 нм, т. е. с большим сдвигом относительно длины волны накачки  $\lambda_n$  ( $\lambda_n = 530$  нм) [106, 107].

Форма (XXVII, в) не генерирует, вероятнее всего из-за низкого значения  $\varphi$ . Кроме того, она не превращается при возбуждении ни в форму (XXVII, б), ни в форму (XXVII, а). Первое превращение не осуществляется из-за того, что распад бипротонированной формы с образованием возбужденной монопротонированной формы энергетически не выгоден, а второе — маловероятно, так как требует синхронного переноса двух протонов.

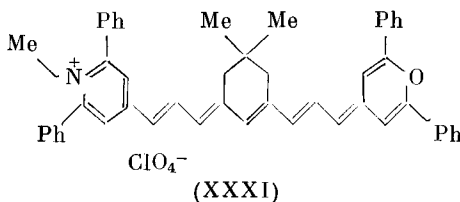
Фотохимические реакции с переносом протона весьма чувствительны к изменению pH среды, и характерны лишь для небольшого числа ПК. Эти обстоятельства ограничивают их широкое применение в качестве преобразователей световой энергии.

## 5. Электронная асимметрия и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей

Гораздо более перспективными преобразователями световой энергии являются несимметричные ПК.



(XXVIII) - (XXX)



(XXXI)

ПК	n	Раствори- тель	$\lambda_{\text{max}}^{\text{п}}$ , нм	$D_{\lambda}^{\text{п}}$ , нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ф}}$ , нм	$D_{\lambda}^{\text{ф}}$ , нм
(XXVIII)	1	ДМФА	528	13	567	7,5
(XXIX)	2	ДМФА	618	22	670	2,5
(XXX)	3	ДМФА	645	95	779	5,0
(XXXI)	—	CH <sub>3</sub> CN	610	387,5	1020	35,0

В основном состоянии их катионов заряд преимущественно локализован на более электронодонорном ядре [108—111], в результате чего в ПЦ возникает чередование простых и двойных связей, приводящее в спектрах поглощения к росту девиаций ( $D_{\lambda}^{\text{п}}$ ), затуханию виниленовых сдвигов и уширению полос [108—111].

В возбужденном состоянии их заряды на гетероостатках в значительной степени выравниваются. Например, у ПК (XXX) [111] в  $S_1$ -состоянии суммарные заряды на бензимидазольном и бензотиазольном остатках равны 0,640 и 0,631, тогда как в  $S_0$ -состоянии — 0,858 и 0,388 соответственно. Выравнивание зарядов на гетероостатках, а, следовательно, выравнивание их электронодонорных способностей, сильно уменьшает чередование порядков связей в ПЦ катиона в возбужденном состоянии. Так, например, величина их чередования, рассчитанная согласно работе [57], у красителя (XXX) в возбужденном состоянии равна 0,098, а в основном 0,126. Следовательно, типичный электрононесимметричный ПК в возбужденном состоянии приближается к симметричному. Это приводит к резкому уменьшению девиаций в спектрах флуоресценции ( $D_{\lambda}^{\text{ф}}$ ), сужению их полос и росту виниленовых сдвигов примерно до 100 нм, т. е. до величин, характерных для симметричных ПК. Несимметричные ПК сохраняют также высокие значения  $\phi$  на уровне симметричных [112].

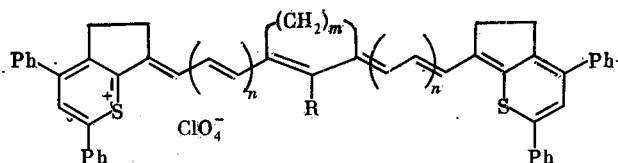
Сильное различие электронного строения несимметричных ПК в основном и возбужденном состояниях обуславливает большой стоксов сдвиг. Поскольку он достигается при высоких значениях  $\phi$ , то на растворах несимметричных цианинов была получена высокоэффективная генерация излучения в ближней ИК-области (650—900 нм) [112, 113]. Показательно, что ввиду их широких полос поглощения [111—113], генерация излучения у ПК типа (XXVIII)–(XXX) реализуется при накачке различными по длине волны наиболее употребимыми источниками излучения видимого диапазона (510, 530, 578, 694 нм) [112—113]. Этим несимметричные ПК выгодно отличаются от широко распространенных активных сред на основе кумаринов, родаминов и оксазинов [112, 114].

Различие между спектрами поглощения и флуоресценции несимметричных ПК тем значительнее, чем больше их электронная асимметрия. Последняя закономерно возрастает по мере увеличения разности электронодонорностей гетероостатков и длины ПЦ [109—111].

В работе [115] описаны пиридо-4-пирило-4-тетра- и -пентакарбощианины, обладающие в основном состоянии рекордной среди органических красителей электронной асимметрией. В их спектрах поглощения девиации достигают 545 нм (7450 см<sup>-1</sup>). Однако в эти ПК в возбужденном состоянии по люминесцентным свойствам в значительной степени приближаются к симметричным цианинам [115]. В спектрах флуоресценции девиации уменьшаются до 35–65 нм (320–650 см<sup>-1</sup>) [115]. Стоксов сдвиг у ПК (XXXI) достигает 410 нм (6590 см<sup>-1</sup>) — рекордной величины среди известных красителей (рис. 3). К сожалению, квантовый выход флуоресценции, по-видимому, из-за сильных вибронных взаимодействий, у него чрезвычайно мал (<0,01%) [115].

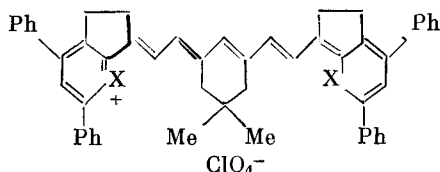
## 6. Спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей в высококонцентрированных растворах

Интересными спектрально-люминесцентными свойствами обладают высококонцентрированные растворы три-, тетра- и пентакарбоцианинов (XXXII)–(XXXVI), поглощающих в области 1270–1500 нм [27, 116, 117]. Так, при увеличении концентрации красителя (XXXII) до  $10^{-3}$  моль/



(XXXII)–(XXXIV)

ПК	<i>n</i>	<i>m</i>	R
(XXXII)	0	2	Ph
(XXXIII)	0	2	H
(XXXIV)	1	3	Ph



(XXXV), (XXXVI)

X = S (XXXV), X = Se (XXXVI).

/л и выше наряду с тушением основной его полосы флуоресценции с  $\lambda_{\text{max}} = 1283$  нм наблюдается появление новой гораздо более интенсивной

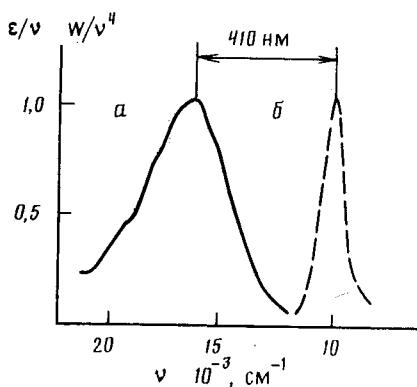


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) ПК (XXXI) в  $\text{CH}_3\text{CN}$

(примерно в 3 раза) длинноволновой полосы излучения с  $\lambda_{\text{max}} = 1613$  нм [116, 117]. Спектр поглощения этого соединения во всем рабочем интервале концентраций  $10^{-5}$ – $10^{-2}$  моль/л не изменяется. На основании этих данных длинноволновая люминесценция объясняется образованием и распадом ассоциатов возбужденных молекул [116, 117]. В основном состоянии молекулы ПК (XXXII) не ассоциируют из-за того, что объемистые фенильные группы в них, выведенные из плоскости гетероостатков [96], не позволяют молекулам достаточно сблизиться. При возбуждении у пирило-2-цианинов и их гетероаналогов происходит значительное удлинение связей углерод–гетероатом [79, 118].

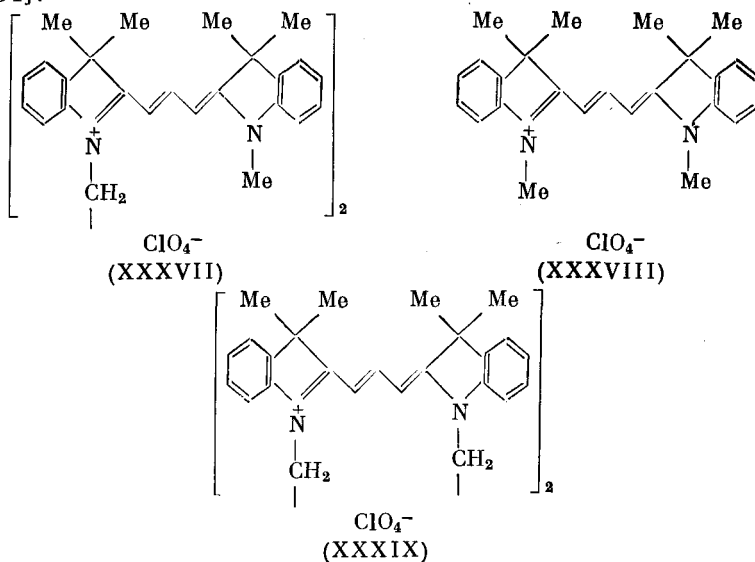
Это существенно уменьшает стерические препятствия между гетероатомом и фенилом. Порядки связей  $\text{C}-\text{C}(\text{Ph})$  в возбужденном состоянии повышаются [118]. Оба обстоятельства позволяют фенильным группам значительно уплотняться в возбужденном состоянии и тем самым существенно облегчать образование ассоциатов в этом состоянии.

Высококонцентрированные растворы ПК (XXXII)–(XXXV) генерируют излучение в наиболее длинноволновой области 1400–1800 нм при  $\lambda_{\text{н}}=1060$  нм [27, 117]. Этот способ должен быть перспективным для генерации излучения в ближнем ИК-диапазоне, поскольку дает возможность существенно увеличить не только  $\Delta S$ , но и  $\Phi$ . Дело в том, что значительно повысить квантовый выход флуоресценции мономерных органических красителей, поглощающих в области более 1200 нм, путем структурных изменений весьма проблематично (у ПК (XXXII)–(XXXVI)  $\Phi=0,01\text{--}0,1\%$  [27]), так как внутренняя конверсия вследствие малого энергетического интервала и эффективной промотирующей роли высокочастотных СН-колебаний в этой области является мощным каналом деградации электронного возбуждения [44, 119].

## 7. Спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей с двумя хромофорами

В последнее время большое внимание уделяется исследованию спектрально-люминесцентных свойств соединений с двумя хромофорами [120–123], так как они способны вследствие внутримолекулярного переноса поглощенной световой энергии от одного хромофора к другому, эффективно переизлучать ее с большим красным сдвигом. Полиметиновые красители с двумя хромофорами (бисцианины) известны с 1965 г. [124]. К настоящему времени установлены фундаментальные закономерности между спектрами поглощения ПК и их химическим строением [125]. В установлении аналогичных закономерностей в спектрах люминесценции бисцианинов сделаны лишь первые шаги [126–129]. Ранее люминесценция привлекалась только для доказательства строения ПК с двумя хромофорами [130, 131].

У бисцианинов в результате резонансного взаимодействия хромофоров, согласно экситонной теории [132], происходит расщепление  $S_1$ -уровня на уровень с более высокой энергией  $S_1'$  и более низкой  $S_1''$  [125–128]. В ряде случаев может также расщепляться  $T$ -уровень [133]. Электронные переходы  $S_0 \rightarrow S_1'$  и  $S_0 \rightarrow S_1''$  обуславливают появление в спектрах поглощения бисцианинов соответственно коротко- и длинноволновых полос по отношению к полосе мономерных (материнских) красителей, вызванной переходом  $S_0 \rightarrow S_1$  [125–128]. Для иллюстрации сравним спектры бисиндокарбоцианина (XXXVII) и материнского индокарбоцианина (XXXVIII) [128, 134].



ПК	$\lambda_{\text{max}}^{\text{п}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ф}}, \text{нм}$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
(XXXVII)	508, 570 *	581
(XXXVIII)	550	570
(XXXIX)	506 *, 590	662

\* Более интенсивная полоса поглощения.

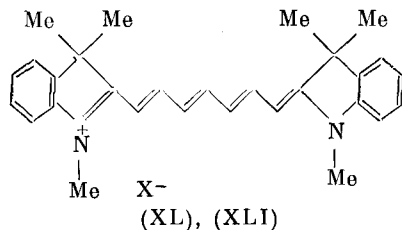
Переход  $S_1' \rightsquigarrow S_1''$  в димерах является безызлучательным [135]. Поэтому у бисцианинов при возбуждении как в коротко-, так и в длинноволновую полосы поглощения наблюдается флуоресценция только из  $S_1''$ -уровня. Это обстоятельство обуславливает рост сдвига полосы излучения относительно коротковолновой полосы поглощения. Этот рост тем больше, чем сильнее раздвигаются полосы в спектрах поглощения бисцианинов. Согласно экситонной теории, они максимально раздвигаются при параллельном расположении хромофоров [132]. Поэтому переход от бискрасителя (XXXVII) к (XXXIX) сопровождается сильным увеличением батохромного сдвига полосы флуоресценции относительно коротковолновой полосы поглощения.

Однако следует иметь в виду, что при параллельном расположении хромофоров длинноволновый переход запрещен [132, 135]. Люминесценция является результатом частичного снятия запрета, вследствие искажения «сэндвичевой» структуры (у красителя (XXXIX) хромофоры несколько смещены друг относительно друга, вследствие чего он имеет форму ступеньки [131]). Поэтому свечение у димеров такого строения слабое. Оно ослабевает также у бисцианинов с угловым расположением хромофоров, например, у (XXXVII), по сравнению с мономерным ПК (XXXVIII) [129]. Это, прежде всего, вызвано увеличением вероятности интеркомбинационной конверсии при переходе от материнских соединений к бискрасителям [136]. Ее увеличение происходит из-за уменьшения энергетического зазора между уровнями  $S_1''$  и  $T$  в димерах по сравнению с уровнями  $S_1$  и  $T$  в мономере.

Усилить свечение бисцианинов, как и ассоциатов некоторых органических красителей, по-видимому, можно за счет «разжигания» замедленной люминесценции [137]. Дело в том, что в димерах она должна происходить легче, чем в мономере, из-за увеличения вероятности как  $S_1 \rightsquigarrow T$ , так и обратных  $T \rightsquigarrow S_1$  переходов [138].

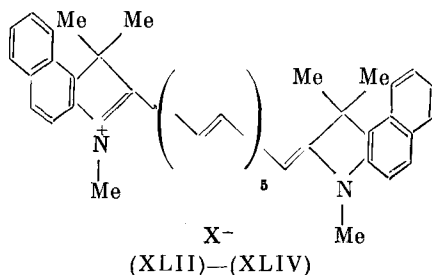
### III. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Традиционно считалось, что спектрально-люминесцентные свойства ПК не зависят от природы неокрашенного противоиона и определяются только строением хромофора [8–11]. В работе [139] на примере катионных индотрикарбоцианинов (XL) и (XLI) обнаружено, что анион в малополярных растворителях, в отличие от полярных, сильно влияет на положение, интенсивность и форму полос поглощения.



ПК	X	Растворитель	$\lambda_{\max}^{\text{п}}$ , нм
(XL)	$\text{ClO}_4^-$	Бензол	734 *, 790
		Этанол	744
(XLI)	$\text{I}^-$	Бензол	730, 790 *
		Этанол	744

\* Более интенсивная полоса.



ПК	X	$\lambda_{\max}^{\text{п}}$ , нм	$\lambda_{\max}^{\text{ф}}$ , нм	$\tau$ , пс (дихлорэтан)
(XII)	$\text{I}^-$	1035	1075	97
(XIII)	$\text{ClO}_4^-$	1035	1120	75
(XIV)	$\text{BF}_4^-$	1035	1150	55

После выхода в свет этой работы широким фронтом развернулись исследования спектрально-люминесцентных нелинейно-оптических, фотофизических и фотохимических свойств цианинов в малополярных средах. На основании изучения ионных равновесий, влияния солевых добавок, температуры, добавок полярного ионизирующего растворителя, проверки подчиняемости растворов индотрикарбоцианинов (XL) и (XLI) закону Ламберта—Бера установлено, что зависимость их спектров поглощения от природы противоиона обусловлена образованием различных типов ионных пар. Впоследствии этот вывод был подтвержден данными по электропроводности [140]. Дальнейшие исследования показали, что образование названных пар может вызывать сильные изменения спектрально-люминесцентных свойств и у других типов солеобразных ПК [141–144]. Возникла необходимость в установлении строения ионных пар полиметинов.

Методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  спектроскопии [143, 145, 146] и ЯМР с применением лантаноидных сдвигающих реагентов изучено строение ионных пар красителей ряда индоленина и бенз[с, d]индола. Показано, что у этих ПК анион локализован в области азотистого гетероостатка, на котором сосредоточен, как следует из данных квантовохимического расчета, максимальный положительный заряд [143, 144]. При электронном возбуждении происходит перераспределение заряда в катионах красителей. Поэтому вероятность образования ионных пар в основном и возбужденном состояниях у ПК различна. Так, у катиона пентакарбоцианинов (XII)–(XIV) локализация положительного заряда на гетероостатке в  $S_1$ -состоянии больше, чем в  $S_0$  [147]. Поэтому в возбужденном состоянии они образуют ионные пары легче, чем в основном. Действительно, в дихлорэтане положение полос поглощения ПК (XII)–(XIV) не зависит от природы аниона. Наоборот, полоса флуоресценции смещается в длинноволновую область в ряду анионов  $\text{I}^- \rightarrow \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{BF}_4^-$  [147]. В этом же ряду закономерно уменьшаются значения  $\phi$  и  $\tau$  [147].

Описанные эффекты вызваны усилением электростатических взаимодействий, а, следовательно, образованием более тесных ионных пар в упомянутой выше последовательности анионов, что согласуется с резуль-

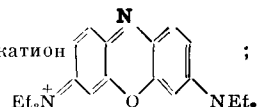


татами измерения эквивалентной электропроводности и констант диссоциации пентакарбоцианинов [148]. Их усиление при переходе от  $I^-$  к  $ClO_4^-$  и  $BF_4^-$  понижает энергию возбужденного состояния [147], что и приводит к батохромному сдвигу  $\lambda_{\max}^F$  [147]. Кроме того, локализация аниона у одного из гетероостатков вызывает нарушение электронной симметрии красителя, приводя к смещению положительных зарядов к этому остатку. В результате, у пентакарбоцианинов (XLII)–(XLIV), как и у несимметричных цианинов [111], возникает чередование порядков связей в ПЦ. Это, с одной стороны, усиливает вибронные взаимодействия [110, 111], а, с другой, увеличивает вероятность изомеризации или, по меньшей мере усиливает крутильные колебания вокруг связей цепи [4]. Оба эти процесса приводят к затуханию величин  $\phi$  и  $\tau$ . Вибронные взаимодействия и вероятность поворотов вокруг связей тем больше, чем более тесные ионные пары образуются. Поэтому в ряду ПК (XLII)–(XLIV) закономерно уменьшаются квантовый выход флуоресценции и время жизни возбужденного состояния [147].

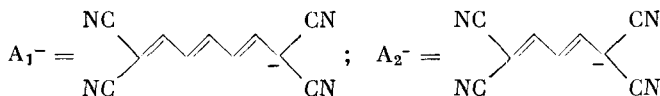
Еще более сильное влияние на эти величины в малополярных средах оказывают окрашенные органические анионы, имеющие собственную  $\pi$ -систему связей [149], как, например, у красителей (XLV), (XLVI) и (L).

ПК	Краситель *	Растворитель	$\lambda_{\max}^H$ , нм	ПК	Краситель *	Растворитель	$\lambda_{\max}^H$ , нм
(XLV)	$K_1^+A_1^+$	Бензол	549, 763	(XLVII)	$K_1^+C(CN)_3^-$	Бензол	753
(XLVI)	$K_2^+A_1^-$	»	535, 663	(XLVIII)	$K_2^+ClO_4^-$	»	658
(L)	$K_3^+A_2^-$	Дихлорэтан	448, 1030	(XLIX)	$N^+(CH_3)_4A_1^-$	»	551
				(LI)	$Na^+A_2^-$	Дихлорэтан	448

\* Принятые обозначения:  $K_1^+$  — катион красителя (XLI);  $K_2^+$  — катион



$K_3^+$  — катион ПК (XLII)–(XLIV);



Катион-анионные красители (XLV) и (XLVI) в малополярных растворах также, как и соответствующие катионные, образуют ионные пары [149]. В этих парах за счет электростатических сил притяжения «связываются» два хромофора, которые имеют разное электронное строение, в отличие от хромофоров рассмотренных выше бисцианинов. Если исходные катионный и анионный красители поглощают в близких областях, то образование катион-анионного соединения будет сопровождаться резонансным взаимодействием хромофоров, приводящим к изменению положения электронных полос, как в случае бисцианинов. У катион-анионных соединений (XLV) и (XLVI) в бензоле полосы поглощения раздвигаются: длинноволновая смещается батохромно, а коротковолновая гипсохромно относительно полосы поглощения соответствующих катионных (XLVII), (XLVIII) и анионного (XLIX) красителей [149].

У соединения (XLVI) полосы поглощения раздвигаются сильнее, чем у (XLV), так как (XLVIII) и (XLIX) поглощают свет при более близких длинах волн, чем соединения (XLVII) и (XLIX).

У катион-анионного красителя (L) также имеется две полосы поглощения, однако раздвижения полос по сравнению с соответствующими катионными и анионными цианинами не происходит [150, 151]. Это обус-

ловлено тем, что области поглощения катионного и анионного хромофоров резко отличаются. Поэтому резонансные взаимодействия, приводящие к расщеплению  $S_1$ -уровня, а, следовательно, и к раздвижению полос, у ПК(L) не имеют места. Полосы поглощения катион-анионного соединения (L) характеризуются значительно меньшей интегральной интенсивностью и большей шириной, чем полосы поглощения соответствующего катионного (XLII) и анионного (LI) красителей [150, 151], что является результатом образования ионных пар, нарушающих электронную симметрию хромофора у первого сильнее, чем у последних. Такое различие обусловлено наличием системы легко поляризуемых сопряженных связей и чередующихся положительных и отрицательных зарядов в анионах катион-анионных красителей, в отличие от анионов катионных. Она способна за счет нерезонансных взаимодействий с аналогичной системой связей его катиона усиливать электронную асимметрию хромофоров, поэтому катион-анионные красители имеют меньшие значения  $\phi$  и  $\tau$ , чем соответствующие катионные [150, 151]. У соединения (L) в дихлорэтаноле  $\tau=49$  пс, а у его аналога с триметиноксаниновым анионом оно уменьшается до 24 пс [150, 151].

В полярных растворителях спектрально-люминесцентные свойства ПК (XL)–(LI) не зависят от природы аниона, так как они полностью диссоциированы в этих растворителях.

Столь существенное сокращение  $\tau$  у катион-анионных соединений при практически полном их просветлении на  $\lambda=1060$  нм позволяет использовать их в качестве эффективных пассивных затворов для твердотельных лазеров [150]. Катионный ПК (XLII), широко известный в СССР под номером 3955, имеющий большую величину  $\tau$ , хорошо работает в режиме модуляции добротности [152].

Катион-анионные соединения, такие, как смеси ПК с другими классами красителей, например ПК (II)+родамин С [153] или 4-дицианометил-2-метил-6-*n*-диметиламиностирил-4-Н-пиран [154] или ПК (XLI)+оксазин 750 [155], могут успешно использоваться в качестве преобразователей световой энергии с большим красным сдвигом. Этот сдвиг как и в случае бисцианов, достигается за счет раздвижения коротко- и длинноволновых полос в их ионных парах в результате взаимодействия хромофоров. В роли преобразователей световой энергии они более перспективны, чем смеси красителей, так как перенос энергии внутри ионных пар может происходить в разбавленных растворах и не зависит от концентрации красителя, как это имеет место в исходных компонентах упомянутых смесей. Последнее обстоятельство может приводить к нежелательным концентрационным эффектам в смесях красителей [156–158].

#### IV. СТРОЕНИЕ АССОЦИАТОВ ИОННЫХ ПАР ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

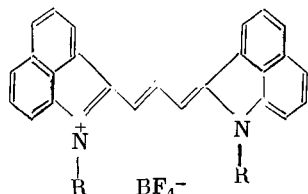
Прекрасными преобразователями световой энергии могут оказаться и солеобразные цианины с простыми анионами в случае их ассоциации. Ассоциация ПК широко исследована в галогенсеребряных фотографических эмульсиях, так как она оказывает существенное влияние на сенсibiliзирующую способность цианинов в этих эмульсиях [10, 159]. Поэтому основное внимание до недавнего времени уделялось проблемам агрегации красителей в водных растворах [160]. В этих растворах ассоциаты цианинов мало устойчивы. Они легко разрушаются при нагревании [161]. В воде и особенно в других полярных растворителях агрегация красителей осуществляется при их высоких концентрациях. Это приводит к концентрационному тушению люминесценции [156].

Наоборот, в малополярных средах цианины легко ассоциируют в разбавленных растворах ( $10^{-7}$ – $10^{-5}$  моль/л) при комнатной температуре

[141–143]. Это обусловлено тем, что ассоциация ПК в малополярных средах, в отличие от полярных, осуществляется не только за счет дисперсионных, но и за счет электростатических взаимодействий разноименных зарядов ионных пар по схеме  $K^+A^- \cdots K^+A^-$  [141–143].

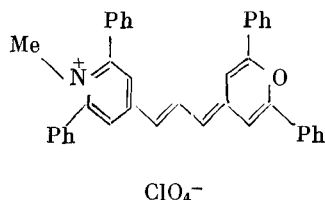
Изучение ассоциации солеобразных красителей в малополярных растворах часто сильно затруднено из-за их плохой растворимости. Однако для ПК эта проблема может быть решена благодаря введению в их молекулы «жирных» углеводородных радикалов [143]. В последнее время интерес к таким ПК резко возрос в связи с тем, что они могут образовывать полислай Лэнгмюра — Блоджетт [162–170], нашедшие широкое применение в различных областях науки и техники [171].

Влияние процессов ассоциации в малополярных средах на спектрально-люминесцентные свойства солеобразных цианинов подробно исследовано в работах [141–144].



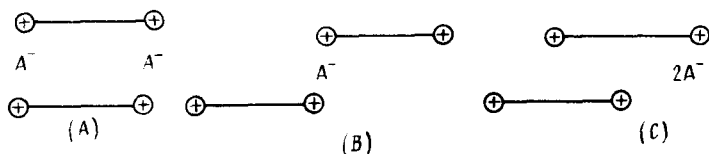
(LII), (LIII)

$R = C_{10}H_{21}$  (LII);  $R = CH_3C_6H_4$  (LIII)



(LIV)

Показано, что ПК плоского строения, не содержащие объемистых заместителей, например (LII), при понижении полярности раствора легко образуют ассоциаты ионных пар «сэндвичевого» строения [141–144]. Образование «сэндвичей» благоприятствует локализации аниона в области азотистого гетероцикла [143]. Это связано с тем, что концы катионов с обеих сторон «жестко» закрепляются анионами, вследствие электростатического притяжения разноименных зарядов мономеров ионных пар (структура (A)) [143]. Структура (A) выгодна и с точки зрения дисперсионных



взаимодействий, так как они максимальны при параллельном расположении хромофоров [135]. Поэтому «сэндвичи» солеобразных цианинов обладают высокой прочностью в малополярных средах. Они не разлагаются при кипячении даже в высококипящих малополярных растворителях [143], в отличие от цианинов в полярных, в частности водных растворах.

Образование ассоциатов структуры (A) сопровождается падением интенсивности полос поглощения и люминесценции мономерных молекул ПК до практически полного исчезновения и появлением новой коротковолновой полосы поглощения (рис. 4, а, б). Так, у соединения (LII) в малополярных средах полоса поглощения его «сэндвичей» гипсохромно сдвинута более, чем на 100 нм по сравнению с полосой поглощения мономера [141–144].

Введение объемистых заместителей препятствует образованию ассоциатов структуры (A). Их роль особенно эффективна в области гетероостатков, где сосредоточен максимальный положительный заряд, так как они создают помехи «жесткому» закреплению катионов красителей по

типу (А). Однако в этом случае может реализоваться закрепление катионов с одного конца в структуре «голова — хвост» (структура (В)), в которой угол между направлением хромофоров близок к  $180^\circ$  [143, 144]. Образование ассоциатов строения (В) сопровождается появлением в электронных спектрах новых длинноволновых полос [135, 160]. Например, замена децильного радикала в гетероостатках красителя (LII) толильным (соединение (LIII)), значительно выведенным (как и в случае цианина (XIX)) из плоскости хромофора, приводит к их появлению (рис. 4, в, з) при уменьшении полярности среды (т. е. при увеличении содержания гексана в смеси гексан—хлористый метилен).

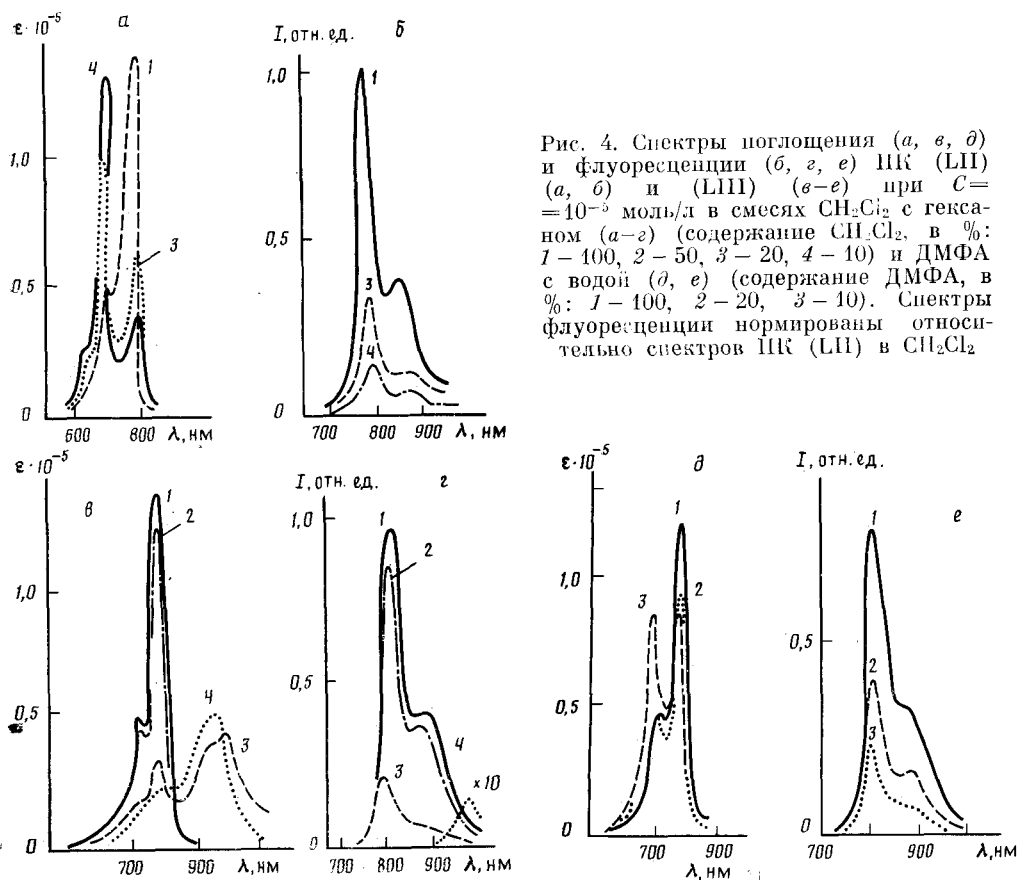


Рис. 4. Спектры поглощения (а, в, д) и флуоресценции (б, г, е) ПК (LII) (а, б) и (LIII) (в—е) при  $C = 10^{-5}$  моль/л в смесях  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с гексаном (а—г) (содержание  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в %: 1—100, 2—50, 3—20, 4—10) и ДМФА с водой (д, е) (содержание ДМФА, в %: 1—100, 2—20, 3—10). Спектры флуоресценции нормированы относительно спектров ПК (LII) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Особого внимания заслуживает величина сдвига полос поглощения и люминесценции ассоциированных молекул ПК по отношению к соответствующим полосам неассоциированных молекул. Эта величина составляет  $\approx 200$  нм, что равносильно удлинению ПЦ красителя на две вициленовые группы. Поскольку красители с длинной цепью гораздо менее фотохимически устойчивы, чем с короткой, можно надеяться, что ассоциаты типа (В) окажутся перспективными преобразователями световой энергии из видимой в ближнюю ИК-область спектра. Тем более, что столь большие сдвиги электронных полос при ассоциации ПК достигаются даже в разбавленных растворах. Такая легкость ассоциации солеобразных цианинов в малополярных растворах обусловлена сильным электростатическим притяжением разноименных зарядов в ионных парах мономеров [143, 144].

Показательно, что в полярных растворах ассоциация красителя (LIII)

сопровождается противоположными изменениями [144]. Для него, аналогично цианину (LII), характерно наряду с падением поглощательной способности и тушением люминесценции появление новой коротковолновой полосы поглощения на расстоянии  $>100$  нм от полосы поглощения мономеров (рис. 4, *д*, *е*). Такое различие обусловлено тем, что в полярных растворах анион не участвует в ассоциации [144]. Поэтому в полярных растворах не требуется столь точная фиксация хромофоров в «сэндвиче», как в малополярных средах. В связи с этим ПК (LIII) в системе ДМФА — вода может образовать за счет дисперсных взаимодействий несколько деформированный «сэндвич» со смещенными друг относительно друга хромофорами (структура С)) [144]. Такое смещение позволяет уменьшить стерические препятствия со стороны групп  $N-C_6H_4CH_3$ . Деформированность «сэндвичевой» структуры в смеси ДМФА—вода подтверждается большей интенсивностью запрещенной длинноволновой полосы поглощения в ней (рис. 4, *д*, *е*) по сравнению с раствором этого же красителя в смеси хлористый метилен—гексан (рис. 4, *в*, *г*) [144].

Изменения спектрально-люминесцентных свойств в зависимости от полярности среды, наблюдаемые для ассоциатов соединения (LIII), имеют место также для других ПК [172].

В малополярных средах ассоциировать, в частности образовывать димеры, могут различные типы солеобразных цианинов [141–144]. Этим обстоятельством удобно воспользоваться в тех случаях, когда не удается синтезировать химически связанные димеры — бисцианины. Последние, являясь интереснейшими объектами для изучения проблем цветности и люминесценции органических красителей, часто трудно доступны. Это прежде всего связано с тем, что их синтезу сопутствуют примеси мономерных красителей, от которых сложно избавиться, особенно, если речь идет о люминесцентной чистоте. Кроме того, не из всех гетероциклов удастся получить двучетвертичные соли, являющиеся исходными соединениями для синтеза бисцианинов.

Сами бискрасители в малополярных растворах ассоциируют значительно легче, чем материнские [126, 128]. Это связано с наличием у бисцианинов двух анионов, что увеличивает вероятность ассоциации их ионных пар по сравнению с мономерными ПК [126, 128].

В полярных растворах анион не участвует в агрегации. Тем не менее, в этом случае, как и в малополярных средах, бисцианины ассоциируют легче материнских красителей. Это обусловлено тем, что в полярных растворах агрегация осуществляется за счет дисперсионных взаимодействий  $\pi$ -систем ПК. У соединений с двумя хромофорами эти системы более протяженные, чем у однохромофорных. Поэтому первые ассоциируют легче последних [126, 127].

## **V. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ**

К малополярным средам относятся также полимерные матрицы. Окрашенные полимерные материалы в настоящее время особенно широко используются в квантовой электронике [173–175], гелиоэнергетике [176, 177], средствах записи информации [178, 179]. Полимерные матрицы обладают рядом эксплуатационных преимуществ по сравнению с жидкостными средами [173–175], однако эти преимущества могут быть реализованы только в том случае, если при этом не ухудшатся спектрально-люминесцентные свойства красителей.

Первые попытки введения ПК в полимерные матрицы привели к сильному искажению их спектрально-люминесцентных свойств [180, 181]. При этом у многих ПК на коротковолновом краю спектра поглощения

появляется новая полоса, а интенсивность длинноволновой полосы уменьшается, как, например, у тиопирилотрикарбодианина (XXIII) при замене дихлорэтана полиметилметакрилатом (ПММА) [181—184]. Эти изменения сопровождаются тушением люминесценции [185]. В работах [182—185] установлено, что описанные спектрально-люминесцентные эффекты, так же как и аналогичные эффекты в малополярных жидких растворах [141—143], обусловлены образованием ионных пар и их ассоциатов «сэндвичевого» строения типа (А). Показано также, что образование таких ассоциатов приводит к падению фотохимической прочности окрашенных полимерных матриц [181, 183].

Варьированием концентрации трудно избежать ассоциации ПК в полимерах, как и в жидких малополярных растворителях, поскольку она происходит даже при низких концентрациях цианинов [183, 184]. Ситуация осложняется также тем обстоятельством, что для ряда задач необходимы весьма тонкие пленки, например для пассивных лазерных затворов [186]. Для достижения нужной величины пропускания таких пленок требуется создавать на несколько порядков большую концентрацию красителя, чем при измерении его спектров поглощения в кювете толщиной 1 см.

Для уменьшения склонности солеобразных ПК к образованию ионных пар, а, следовательно, и их ассоциатов необходимо использовать полимеры с высокими значениями диэлектрических проницаемостей  $\epsilon$ . Однако создание таких полимеров весьма проблематично. У наиболее распространенных полимерных материалов  $\epsilon < 10$  [187], поэтому красители в них не полностью диссоциированы. Облегчить диссоциацию ПК в матрицах с низкими значениями  $\epsilon$  можно, если использовать полимеры, содержащие полярные группы. Роль таких групп заключается в том, что они, сольватировав заряды хромофора красителя, раздвигают противоионы, препятствуя, по меньшей мере, образованию тесных ионных пар [147]. Сольваторазделенные ионные пары имеют практически такие же электронные спектры, как и сольватированные ионы [148]. Поэтому образование таких пар в полимере, по сравнению с жидкостями, не вызывает существенного изменения спектрально-люминесцентных свойств солеобразных ПК, даже если в жидкостях цианины находились в полностью диссоциированном состоянии. Специфическая сольватация зарядов ПК полярными группами полимера ослабляет также электростатические и дисперсионные взаимодействия между хромофорами красителя, что создает дополнительные препятствия для ассоциации последних [126, 142].

Поскольку катионные ПК подвергаются преимущественно нуклеофильной сольватации [188], то для них необходимо использовать полимерные матрицы, содержащие сильно нуклеофильные группы. Примером таких матриц могут служить поливинилбутираль, полиэпоксиды и полиуретаны. Особенно перспективны последние, так как они имеют не только сильно нуклеофильные группы (по нуклеофильности они сравнимы с ДМФА), но и обладают одними из наибольших среди полимеров значениями  $\epsilon$  [187]. Спектры поглощения тиопирилотрикарбодианина (XXIII) в этих полимерах, в отличие от ПММА, уступающего им по названным параметрам, имеют такую же форму, как в жидких растворителях [183, 184] (рис. 5). Наоборот, в полистироле, характеризующемся минимальными значениями  $\epsilon$  и нуклеофильности  $B$  (по значениям  $\epsilon$  и  $B$  он сравним с толуолом) форма спектральной кривой того же красителя искажена значительно сильнее, чем в ПММА (рис. 5).

Однако изменение природы матрицы не всегда оправдано. Так, например, для люминесцентных солнечных концентраторов (ЛСК) из всех полимеров наиболее предпочтителен ПММА, обладающий прекрасными оптико-механическими свойствами [189], к тому же он весьма доступен

и дешев. Поэтому, чтобы избежать ассоциации полиметинов в ПММА, необходимо их модифицировать. Например, в молекулу тиопирилотрикарбоцианина (XXIII) можно ввести объемистые заместители, чтобы воспрепятствовать образованию ассоциатов структуры (А) [185]. Так, замена атома водорода в *мезо*-положении (краситель (XXIII)) на фенильную группу (краситель (XXIV)) приводит к тому, что форма спектральной кривой при переходе от дихлорэтана к ПММА не изменяется. Аналогичный результат достигается и при введении в *мезо*-положение других объемистых заместителей, таких как  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  [183]. Воспрепятствовать образованию «сэндвичей» можно не только путем введения объемистых групп в полиметиновую цепь, но и их введением в гетероостатки [183].

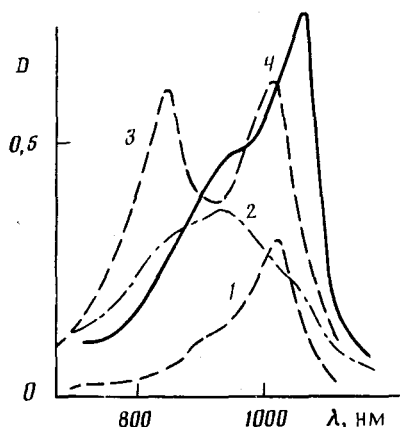


Рис. 5. Спектры поглощения ПК (XXIII).

1 — в дихлорэтано ( $C=10^{-4}$  моль/л,  $l=69$  мкм); 2 — в полистироле, 3 — в полиметилметакрилате; 4 — в полиуретане ( $2-4-C=5 \cdot 10^{-7}$  моль/г,  $l=70$  мкм).

пленочные затворы, работающие в режиме синхронизации мод, обеспечивающей генерацию ультракоротких импульсов пикосекундной длительности [185, 190].

Если ассоциацию ПК в полимерных матрицах свести к минимуму, то можно существенно увеличить их квантовые выходы флуоресценции. Это обусловлено тем, что полимер, будучи «жесткой» средой, затрудняет изомеризационные процессы, которые значительно снижают величину  $\phi$  [4]. Показательно, что квантовый выход флуоресценции у ряда ПК при введении их в полимерную матрицу возрастает сильнее, чем при полной циклизации их ПЦ. Например, переход от тиакарбоцианина (I) с открытой цепью к его аналогу (X) с жестко закрепленной ПЦ повышает величину  $\phi$  от 5 до 53%, тогда как при введении ПК (I) в полимер эта величина возрастает до 72% [191].

Большее увеличение квантового выхода флуоресценции тиакарбоцианина (I) при введении его в матрицу, чем при «химическом» закреплении его цепи, вероятнее всего связано с тем, что в «жестких» средах затрудняются не только изомеризационные процессы, но и уменьшается тушение люминесценции вследствие контролируемых диффузией столкновений с молекулами кислорода и другими примесями-тушителями [192–194]. Это обстоятельство также приводит к существенному повышению фотохимической устойчивости окрашенных полимерных матриц на основе ПК. Дело в том, что последние способны сенсibilизировать образование синглетного кислорода [192–194], который является одним из основных факторов фотохимической деструкции цианинов [195–197]. В полимере из-за слабой диффузии генерация синглетного кислорода маловероятна, а, следовательно, цианины в них более устойчивы, чем в жидких растворах.

По люминесцентной способности и фотохимической стойкости многие ПК в полимерных матрицах сравнимы с широко распространенными люминофорами, такими как родамин 6Ж, РОРОР, различные кумарины

и т. д. [198]. Поэтому в матрицах даже на тех цианинах, которые непригодны в качестве активных лазерных сред в жидких растворах, можно получить высокоэффективную генерацию излучения [199]. В полимере эффективность генерации излучения повышается не только за счет увеличения  $\phi$ , но и в результате уменьшения потерь, вызванных наведенным поглощением изомера в полосе усиления [200].

Следует отметить, что в «жестких» средах часто уменьшается стоковый сдвиг. Так, у пиридопирилотетракарбоцианина (XXXI), обладающего рекордной величиной  $\Delta S$ , стоковый сдвиг при переходе от ацетонитрильного раствора к полиуретановой пленке уменьшается на  $820 \text{ см}^{-1}$ , однако его величина все же остается довольно значительной. Вообще, если в полимерах уменьшение  $\Delta S$  и происходит, то не в такой степени, как при полном закреплении ПЦ насыщенными циклическими группировками [191]. Малые значения  $\Delta S$  характерны и для других классов структурно-жестких люминофоров [198].

Возможность одновременного достижения в полимерах больших стоковых сдвигов и квантовых выходов флуоресценции, а также высокой фотохимической стабильности делает окрашенные матрицы на основе ПК более перспективными, чем выше названные люминофоры, для решения задач, связанных с преобразованием световой энергии. Одна из них — гелиоэнергетика [191, 201]. В работах [191, 201] предложено использовать ПК в качестве ЛСК. Показано, что даже не самые оптимальные цианины могут иметь большую величину коэффициента энергетической концентрации, чем широко распространенный краситель ЛСК — родамин 6Ж [191, 202].

Необходимо подчеркнуть, что существенное повышение  $\phi$  достигается не только при введении ПК в полимерные матрицы, но и при увеличении вязкости среды [59, 60, 203, 204]. Это обстоятельство позволило создать на основе полиметинов высокоэффективные флуоресцентные зонды для определения микровязкости фосфолипидных мембран [205].

Недавно обнаружено, что резкий рост квантовых выходов флуоресценции ПК может происходить и в маловязких водных растворах в присутствии ДНК [206]. Этот факт особенно интересен, так как в воде, вследствие большой склонности красителей к агрегации, особенно к образованию «сэндвичей», обычно происходит тушение люминесценции [156, 160]. Кроме того, используемая концентрация ДНК повышает вязкость раствора не настолько, чтобы этого было достаточно для заметного увеличения  $\phi$ . Роль ДНК в описанном случае заключается в другом. С одной стороны, ДНК, являясь поверхностно-активными веществами, препятствуют ассоциации красителей в водных растворах [207], а с другой — образуют комплексы с молекулами ПК, вероятнее всего, за счет электростатических взаимодействий, в которых краситель жестко фиксируется только в виде одного изомера. Если им является *транс*-изомер, который обычно обладает хорошим свечением, то тогда в присутствии ДНК разгорается яркая флуоресценция цианина. В случае *цис*-изомера, наоборот, произойдет ее тушение [4]. В зависимости от типа ДНК и ПК может происходить образование как одного, так и другого изомера, а, следовательно, разгорание или тушение люминесценции. Поэтому полиметины можно с успехом использовать в водных растворах в качестве флуоресцентных зондов для распознавания типов ДНК [206].



## VI. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Общепринятым было мнение, что растворитель не может существенно влиять на спектрально-люминесцентные свойства солеобразных ПК, так как их дипольный момент, в отличие от внутриионоидных (мероцианинов) красителей должен мало изменяться при возбуждении [208, 209]. В работах [34, 110, 111, 188] обнаружено, что цианины в зависимости от химического строения могут подвергаться сильной сольватации, что отчетливо проявляется на положении, интенсивности и форме электронных полос. Для строгой количественной оценки этих изменений применен метод моментов [210, 211], используемый в теории вероятностей для определения параметров функций различных распределений, например, интенсивностей в спектрах поглощения и люминесценции [210, 211].

По этому методу были рассчитаны средние частоты (центры тяжести) полос ( $\bar{\nu}$ ), сила осцилляторов ( $f$ ), ширина полос ( $\sigma$ ), коэффициенты асимметрии ( $\gamma_1$ ), эксцесса ( $\gamma_2$ ) и тонкой структуры ( $F$ ). Величина  $\bar{\nu}$  обладает тем преимуществом над максимумами полосы, что определяется на порядок точнее и более строго характеризует энергию вертикального перехода [210]. Величина  $\sigma$ , будучи пропорциональной дисперсии полосы, позволяет объективно сравнивать ширину кривых различной формы, в отличие от традиционно применяемой для этих целей полуширины (ширины на половине высоты). Коэффициенты  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $F$  дают дополнительную информацию о том, какие изменения в симметрии, крутизне и структурированности наблюдаются при уширении или сужении спектральных кривых. Показана возможность использования этих коэффициентов для анализа механизмов уширения (однородного или неоднородного) электронных полос [211].

Моменты полос поглощения определялись в координатах  $\epsilon/\nu$ , а флуоресценции — в координатах  $W/\nu^4$ , так как в этих координатах наиболее строго выполняется закон зеркальной симметрии названных спектров [212].

### 1. Сольватохромия

На примере красителей (XL) и (LIV), резко отличающихся химическим строением, областью поглощения и формой спектральных кривых, изучено влияние различных параметров полярности растворителей на положение, интенсивность и форму полос поглощения [188]. Для этой цели использовались самые различные растворители, что дало возможность получить объективную информацию о влиянии межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства красителей. Используя ряд близких по свойствам растворителей, авторы [213] заключили, что изменение положения максимума полосы поглощения симметричных цианинов хорошо коррелирует с функцией показателя преломления растворителей Бейлисса:  $(n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)$ . Однако включение в эти корреляции даже небольшого числа растворителей других типов сразу же привело к нарушению этой зависимости [214], т. е. она удовлетворительно выполняется лишь в рядах однотипных растворителей [214]. Действительно, как видно на примере индотрикарбоцианина (XL) (рис. 6) ни  $\nu_{\max}^{\text{II}}$  (коэффициент корреляции  $r=0,912$ ), ни  $\bar{\nu}^{\text{II}}$  ( $r=0,807$ ) не коррелируют с упомянутой выше функцией Бейлисса, если используются разные классы растворителей. Существенно не улучшает картину и использование двухпараметрической функции  $f(n_D, \epsilon)$ .

Отсюда следует, что сольватация катионных ПК обусловлена не только макро-, но и микроскопическими свойствами среды. Показано, что для

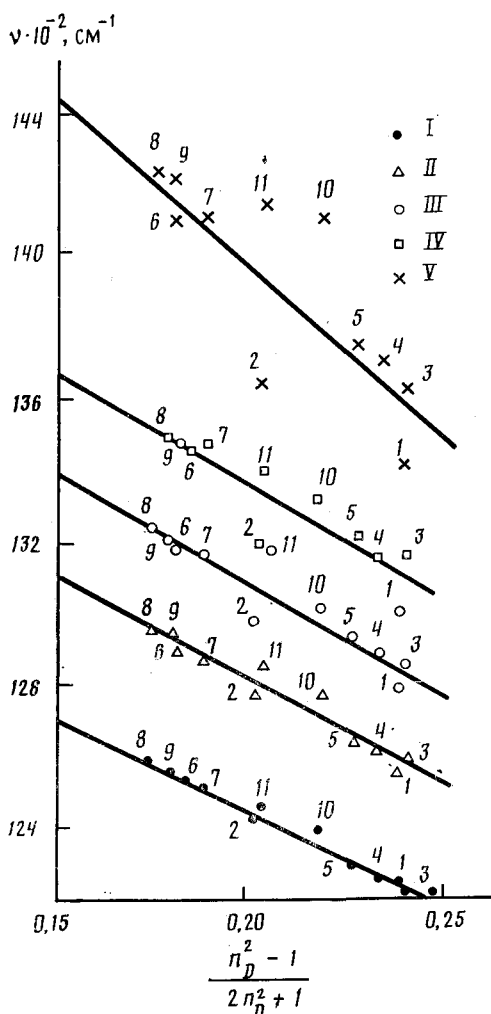


Рис. 6. Зависимость  $\bar{\nu}^{\Phi}(I)$ ,  $\bar{\nu}_{\max}^{\Phi}(II)$ ,  $\bar{\nu}_{00}(III)$ ,  $\bar{\nu}_{\max}^{\Pi}(IV)$ ,  $\bar{\nu}^{\Pi}(V)$  красителя (XL) от функции Бейлисса.

$I$  — *o*-дихлорбензол,  $2$  — хлористый метилен,  $3$  — нитробензол,  $4$  — бензонитрил,  $5$  — пиридин,  $6$  — этанол,  $7$  — нитрометан,  $8$  — ацетонитрил,  $9$  — ацетон,  $10$  — ДМСО,  $11$  — ДМФА.

цианинов типа (XL) и (LIV), как и вообще для полиметинов, не содержащих функциональных групп, способных к образованию водородных связей, микроскопические свойства определяются специфическими электростатическими взаимодействиями зарядов молекул ПК и растворителей [188]. На основании анализа сольватохромных эффектов цианинов (XL) и (LIV) в зависимости от эмпирических параметров полярности растворителей — нуклеофильности ( $B$ ) и электрофильности ( $E$ ), установлено, что у катионных ПК названные взаимодействия значительно более чувствительны к изменению параметра  $B$ , чем  $E$ . Иными словами, специфическая сольватация этих красителей обусловлена преимущественно нуклеофильной сольватацией положительных зарядов их катионов отрицательными зарядами молекул растворителей. Специфическая сольватация усиливается с увеличением неравномерности в распределении заряда в молекулах цианинов [34]. В свою очередь, такое нарушение возрастает

при удлинении ПЦ, отклонении электронодонорности концевых гетероциклических групп от среднего значения [34, 215] и увеличении электронной асимметрии [111]. Так у тиапентакарбоцианина (V), содержащего два бензотиазольных ядра, электронодонорность которых выше средней, замена слабонуклеофильного хлористого метилена сильнонуклеофильным ДМФА вызывает настолько сильные изменения в спектрах поглощения, как будто они обусловлены не изменением природы растворителя, а связаны с двумя различными красителями (см. рис. 1, а). Столь же сильные эффекты при изменении нуклеофильности среды наблюдаются у цианинов, имеющих слабоэлектронодонорные остатки [216]. В обоих случаях эти эффекты отчетливее выражены у ПК с более длинной ПЦ (см. рис. 1).

Установлено, что нуклеофильность растворителя оказывает значительно большее влияние на форму полос (особенно ширину), чем на положение. Последнее более чувствительно к изменению показателя преломления среды.

На основании анализа моментов полос поглощения ПК в парах растворителей, имеющих одни параметры полярности одинаковые, а другие различные, сформулировано правило влияния растворителей на характеристики полос поглощения этих красителей [188]. Оно формулируется следующим образом: чтобы максимально углубить окраску, сузить полосу и повысить пиковую интенсивность, необходимо в качестве среды использовать растворители, которые обладают как можно большими показателями преломления (необходимое условие для углубления окраски) и как можно меньшими нуклеофильностями. Наоборот, наибольшее повышение окраски, уширение полос и уменьшение их экстинкций достигается в растворителях с максимальными  $B$  (необходимое условие для создания широких полос) и минимальными  $n_D$ .

## 2. Сольватofлуорохромия

Первая работа по сольватofлуорохромии цианинов появилась лишь в 1987 г. [217]. В ней, а затем и в работах [38, 211] было исследовано влияние природы растворителя на моменты полос флуоресценции ПК (XXVI), (XXXVIII), (XL). Показано, что величины сольватofлуорохромных эффектов значительно меньше, чем сольватохромных. Например, замена *o*-дихлорбензола на ДМФА (эти растворители существенно отличаются величинами  $n_D$  и  $B$  [188]) приводит к гипсохромному смещению максимумов и средних частот полос флуоресценции индотрикарбоцианина (XL) соответственно на 400 и 361  $\text{см}^{-1}$ , а аналогичных характеристик поглощения — на 470 и 818  $\text{см}^{-1}$ . Еще более контрастно влияние растворителей проявляется на величинах  $\sigma^n$  и  $\sigma^f$ . Так, в упомянутой выше паре растворителей изменение ширины полос в спектрах излучения достигает всего лишь 58  $\text{см}^{-1}$ , а в спектрах поглощения — 414  $\text{см}^{-1}$  [38, 217]. Показательно, что форма полос флуоресценции, в отличие от поглощения, практически не изменяется под действием растворителя даже у сильносольватохромных тиа- (см. рис. 1, б) и тиопирилоцианинов с длинной ПЦ. Обнаружено, что величины  $\sigma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $F$  полос флуоресценции значительно меньше соответствующих характеристик полос поглощения (особенно  $\sigma$ ) [211, 217]. Это свидетельствует о том, что закон зеркальной симметрии спектров поглощения и излучения не соблюдается. Этот вывод довольно нетривиален, так как по виду спектральных кривых традиционно считалось, что у цианина (XL), как и у многих других ПК, упомянутый выше закон выполняется [68, 69]. Лишь применение метода моментов позволило обнаружить существенные отклонения от него.

Нарушение зеркальной симметрии, а также уменьшение величины сольватофлуорохромных эффектов, по сравнению с сольватохромными свидетельствуют об ослаблении сольватации красителей в возбужденном состоянии по сравнению с основным.

Из данных квантовохимического расчета молекулы индотрикарбониа-нипа (XL) следует [217], что заряды в  $S_1$ -состоянии имеют, как правило, меньшие численные значения, чем в  $S_0$ -состоянии. Суммарный положительный заряд, отвечающий за нуклеофильную сольватацию, также уменьшается при возбуждении (в основном состоянии он равен 1,616, а в возбужденном 1,324) [217], поэтому в возбужденном состоянии электростатические взаимодействия (нуклеофильная сольватация) в противоположность дисперсионным должны значительно ослабляться, обуславливая уменьшение сольватофлуорохромных эффектов по сравнению с сольватохромными.

При электронном возбуждении в катионах цианинов происходит сильное перераспределение заряда. Поэтому специфически сольватированные формы (ССФК), образующиеся за счет нуклеофильной сольватации в основном состоянии, станут неустойчивыми в возбужденном состоянии и будут стремиться перестроиться, а некоторые из них распадутся вообще. Вероятность образования ССФК в возбужденном состоянии понижается также из-за уменьшения абсолютных величин большинства зарядов этого состояния по сравнению с основным. В результате растворитель будет оказывать меньшее влияние на форму полос поглощения, чем флуоресценции. Ослабление нуклеофильной сольватации приведет также к большему уменьшению величин  $\sigma^{\Phi}$ ,  $\gamma_1^{\Phi}$ ,  $\gamma_2^{\Phi}$  и  $F^{\Phi}$  по сравнению с  $\sigma^{\pi}$ ,  $\gamma_1^{\pi}$ ,  $\gamma_2^{\pi}$  и  $F^{\pi}$  [211], вызывая тем самым нарушение зеркальной симметрии.

Дополнительное сужение полос флуоресценции по сравнению с полосами поглощения и уменьшение влияния растворителя на величины  $\sigma^{\Phi}$ ,  $\gamma_1^{\Phi}$ ,  $\gamma_2^{\Phi}$  и  $F^{\Phi}$  происходит вследствие безызлучательного направленного переноса световой энергии от «синих» к «красным» сольватам [218, 219]. В результате такого переноса в излучении в отличие от поглощения участвуют не все ССФК, а преимущественно длинноволновые и неспецифические сольваты, поглощающие в еще более «красной» области, чем ССФК [38, 217].

Наличие безызлучательного направленного переноса энергии согласуется и с тем обстоятельством, что квантовые выходы флуоресценции и время жизни возбужденных состояний в группе сильнонуклеофильных растворителей, как правило, ниже, чем в слабонуклеофильных [38], так как вероятность образования ССФК, а, следовательно, и деградация энергии возбуждения у первых выше. Однако величины  $\sigma^{\pi}$  и  $\phi$  (или  $\tau$ ) изменяются не всегда симбатно. Это связано с тем, что квантовый выход и время жизни зависят не только от нуклеофильности среды, а и от других ее свойств, например от вязкости. Поэтому в весьма вязком ДМСО, несмотря на его большую нуклеофильность, достигается довольно высокий квантовый выход флуоресценции [38].

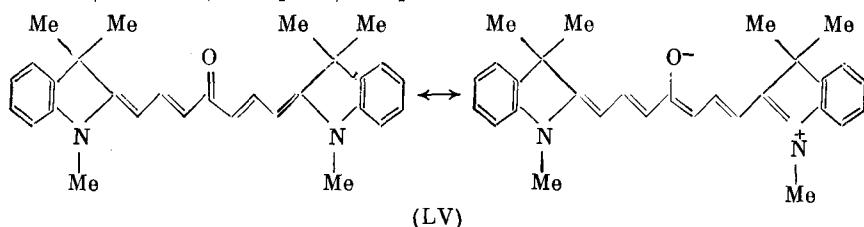
В спиртах у ПК, поглощающих в области  $> 1000$  нм, значения  $\tau$  минимальны [220]. Это связано с дополнительным каналом деградации энергии вследствие перекрывания длинноволновой полосы поглощения цианинов с полосой обертонов валентных колебаний ОН-группы спиртов. В деитерированных по этой группе спиртах величина  $\tau$  возрастает. Так, у тиопирилоцианина (XXIV) значения  $\tau$  в  $C_2H_5OH$  и  $C_2H_5OD$  равны соответственно 14 и 23 пс.

Стоксовы сдвиги растут практически в том же ряду растворителей, что и ширина полос. Это объясняется тем, что  $\Delta S$  вызван увеличением гипсохромных сдвигов полос, происходящих в результате большего пониже-

ния энергии основного состояния красителя, по сравнению с возбужденным, за счет усиления нуклеофильной сольватации первого.

Эта сольватация столь значительна, что характеристики, описывающие положение полос поглощения, как уже отмечалось, неудовлетворительно коррелируют с функцией показателя преломления Бейлисса (рис. 6). Сказанное особенно отчетливо проявляется для  $\bar{\nu}^n$ . Это объясняется тем, что средняя частота, будучи центром тяжести полосы, весьма чувствительна к изменению формы полосы. Изменение последней под действием растворителя происходит, главным образом, за счет специфических электростатических взаимодействий, а не универсальных, что и приводит к нарушению упомянутой выше корреляции. Сольватохромный сдвиг максимумов полос в большей степени зависит от поляризуемости среды, чем от ее нуклеофильности. Поэтому между  $\nu_{\max}^n$  и функцией Бейлисса уже имеется приблизительная корреляция ( $r=0,912$ ). Несколько улучшается картина для частоты 0—0-перехода  $\nu_{00}$  (рис. 6). Это обусловлено тем, что вибранный переход, отвечающий за максимум полосы, под действием растворителя частично размывается вследствие образования ССФК [221]. Степень этой размытости изменяется в зависимости от природы растворителя. Поэтому максимум полосы, в отличие от величины  $\nu_{00}$  в различных растворителях, может быть обусловлен разными вибранными переходами на подуровни возбужденного состояния ССФК. Но, несмотря на преимущества частоты 0—0-перехода, удовлетворительная корреляция между ней и функцией показателя преломления не достигается ( $r=0,942$ ). Это еще раз свидетельствует о значительном вкладе в сольватацию катионных красителей специфических взаимодействий. Действительно, удовлетворительные зависимости упомянутых выше характеристик электронных полос от показателя преломления имеют место лишь у незаряженных соединений [222, 223]. Поэтому поразительно, что в флуоресценции красителя (XL), заряженного как в основном, так и в возбужденном состоянии [38], была обнаружена, в противоположность поглощению, превосходная корреляция  $\bar{\nu}^{\Phi}$  ( $r=0,993$ ) и весьма удовлетворительная корреляция  $\nu_{\max}^n$  ( $r=0,974$ ) с функцией показателя преломления. Эти факты убедительно подтверждают вывод о значительном ослаблении нуклеофильной сольватации в возбужденном состоянии по сравнению с основным.

Обратная картина характерна для аналога красителя (XL) — индотрикарбокетоцианина (LV) [224, 225].

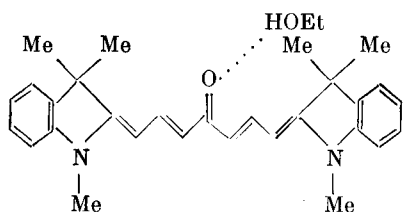


(LV):  $\lambda_{\max}^n = 465$  нм;  $\lambda_{\max}^{\Phi} = 475$  нм (гептан).

Соединение (LV), являясь внутрииоидным, описывается неполярной и биполярной граничными структурами. Последняя преобладает в возбужденном состоянии. Поэтому в молекуле (LV) в  $S_1$ -состоянии, в противоположность катионному индотрикарбокетоцианину (XL), усиливаются специфические электростатические взаимодействия. Это проявляется в том, что увеличение нуклеофильности среды вызывает не гипсохромные сдвиги полос поглощения и флуоресценции, как это имеет место у соединения (XL), а, наоборот, bathochромные [224]. Такие изменения в спектрах обусловлены тем, что нуклеофильная сольватация кетоцианина (LV), усили-

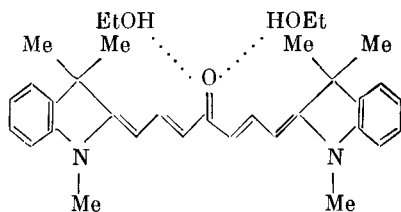
ваясь в возбужденном состоянии, понижает его энергию больше, чем основного.

В  $S_1$ -состоянии соединения (LV) усиливается также электрофильная сольватация. Это особенно отчетливо проявляется в протонодонорных растворителях. В них кетоцианин (LV) образует два типа комплексов (LVa) и (LVб) [224, 225].



(LVa)

(LVa):  $\lambda_{\max}^{\pi} = 487 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\max}^{\phi} = 540 \text{ нм}$



(LVб)

(LVб):  $\lambda_{\max}^{\pi} = 565 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\max}^{\phi} = 620 \text{ нм}$

Вероятность их образования усиливается в возбужденном состоянии, поскольку отрицательный заряд на атоме кислорода при возбуждении увеличивается. Это приводит к росту  $\Delta S$  в протонодонорных растворителях по сравнению с апротонными. Кроме того, квантовый выход флуоресценции увеличивается примерно на порядок. Это вызвано насыщением карбонила водородными связями, приводящим к повышению жесткости комплексов и закреплению всюду *транс*-конфигурации [225].

Благодаря большим значениям  $\Delta S$  и  $\phi$  кетоцианины в спиртовых растворах эффективно генерируют излучение как при лазерной [226], так и ламповой [227] накачке.

## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ПК обладают уникальными спектрально люминесцентными свойствами, которые изменяются в очень широких пределах.

В зависимости от строения цианины могут поглощать и люминесцировать во всей видимой и ближней ИК-области спектра. В настоящее время ПК имеют наиболее интенсивные (экстинкция достигает  $5 \cdot 10^5 \text{ л/((моль} \cdot \text{см))}$  [126]) длинноволновые (1600 нм [1])  $\pi$ - $\pi^*$ -переходы среди всех известных красителей.

Форма полос может изменяться от сильно структурированной до полностью диффузной и от самой узкой ( $\sigma \leq 700 \text{ см}^{-1}$ ) [126, 215] до рекордно широкой ( $\sigma \approx 3000 \text{ см}^{-1}$ ) [115].

Квантовые выходы флуоресценции и времена жизни лежат в пределах от 0,01 до 100% и от  $10^{-12}$  до  $10^{-9}$  с соответственно [3, 4]. Стоксовы сдвиги изменяются от единиц до сотен нм (от 200 до 7000  $\text{см}^{-1}$ ) [112, 115].

Спектрально-люминесцентные свойства одних ПК сильно чувствительны к изменению природы среды, а других — незначительно [34, 216].

Таким контрастом перечисленных свойств не обладает ни один класс органических красителей. Более того, переход от одного класса к другому далеко не всегда сопровождается столь сильными эффектами. Поэтому ПК являются идеальными объектами для решения главного вопроса фотолюминесценции, сформулированного С. И. Вавиловым так: «...почему одни молекулы светятся, другие нет» [228]. Дальнейшие исследования спектрально-люминесцентных свойств цианинов и факторов, их определяющих, должны во многом ответить на этот вопрос. Особое внимание предстоит уделить безызлучательным процессам в области  $> 1000 \text{ нм}$ , так как только ПК интенсивно поглощают свет в этой области. Это поможет однозначно решить вопрос о роли внутренней конверсии и высокочастотных колебаний в процессах дезактивации возбужденных состояний молекул.

Его решение должно быть весьма облегчено созданием полностью дейтерированных ПК с  $\lambda_{\text{max}}^{\text{D}} > 1000$  нм. Поскольку в этой области уменьшается зазор между  $S_1$ - и  $T$ -состояниями, то можно ожидать усиления роли триплетов в дезактивации возбужденного состояния. Выяснение их роли в его дезактивации крайне необходимо для создания устойчивых ПК, поглощающих и люминесцирующих в ближнем ИК-диапазоне. В упомянутом диапазоне люминесцирует синглетный кислород ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{Ф}} = 1270$  и 1590 нм) [119]. Поэтому особое место для ПК с  $\lambda_{\text{max}} > 1000$  нм должно занять изучение проблемы переноса энергии от них к синглетному кислороду и наоборот. В результате такого изучения могут быть найдены эффективные тушители и сенсibilизаторы синглетного кислорода.

В последующие годы все большее внимание, по-видимому, будет уделяться исследованию спектрально-люминесцентных свойств высших возбужденных состояний ПК. Дело в том, что практическое применение цианинов часто основано на взаимодействиях их молекул с интенсивными световыми полями. Такие взаимодействия вызывают нелинейные оптические эффекты в молекулах ПК с участием высших возбужденных состояний [229]. До недавнего времени изучение последних сильно затруднялось из-за их очень коротких времен жизни. Однако с появлением многофотонной лазерной спектроскопии [230] эта задача стала реальной для ПК [231].

Проведение всех этих работ даст возможность еще более эффективно осуществлять целенаправленный поиск цианинов, пригодных для решения задач, связанных с преобразованием световой энергии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tolmachev A. I., Ishchenko A. A., Slominsky Yu. L. // Chemistry of Funktional Dyes/Eds Z. Yoshida, T. Kitao. Tokyo: Mita Press, 1989. P. 108–111.
2. Тихонов Е. А., Шпак М. Т. Нелинейные оптические явления в органических соединениях. Киев: Наук. думка, 1979. 388 с.
3. Коробов В. Е., Чибисов А. К. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 43.
4. Кузьмин В. А. // Успехи научной фотографии. 1984. Т. 22. С. 90.
5. Ищенко А. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. С. 979.
6. Добрецов Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липо-протеинов. М.: Наука, 1989. 274 с.
7. Бова Л. М. // Химическая промышленность за рубежом. 1988. № 12. С. 36.
8. Фикен Г. Е. // Химия синтетических красителей/Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия, 1975. Т. 4. С. 207–319.
9. Киприанов А. И. Цвет и строение цианиновых красителей. Киев: Наук. думка, 1979. 666 с.
10. Левкоев П. И. Органические вещества в фотографических процессах. М.: Наука, 1982. 368 с.
11. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
12. Лазеры на красителях/Под ред. Ф. П. Шефера. М.: Мир, 1976. 330 с.
13. Maeda M. Laser dyes. Tokyo; Osaka; Kyoto: Akad. Press, INC 1984 335 p.
14. French P. M. W., Taylor J. R. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 1708.
15. French P. M. W., Taylor J. R. // Optics Lett. 1986. V. 11. P. 299.
16. Бондарев Б. В., Прохоренко В. И., Родионов Г. Д. и др. // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. С. 32.
17. French P. M. W., Taylor J. R. // IEEE J. Quantum Electron. 1986. V. 22. P. 1162.
18. Демчук М. И., Демидович А. А., Жаворонков Н. И. и др. // Квантовая электроника. 1990. Т. 17. С. 133.
19. Бабенко В. А., Дядюша Г. Г., Кудинова М. А. и др. // Там же. 1980. Т. 7. С. 1796.
20. Демчук М. И., Михайлов В. П., Маничев И. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48. № 2. С. 318.
21. Ищенко А. А., Кучма И. Г., Мак А. А. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. С. 7.
22. Непорент Б. С., Шилов В. Б. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. С. 1300.
23. Дядюша Г. Г., Ильчишин И. П., Сломинский Ю. Л. и др. // Квантовая электроника. 1976. Т. 3. С. 638.
24. Kranitzky W., Kopainsky B., Kaiser W. et al. // Optics Commun. 1981. V. 36. P. 149.
25. Seilmeier A., Kaiser W., Sens B., Drexhage K. H. // Optics Lett. 1983. V. 8. P. 205.
26. Бабенко В. А., Кудинова М. А., Малышев В. И. и др. // Краткие сообщения по физике АН СССР. Квантовая радиофизика. 1982. № 12. С. 60.

27. Polland H. J., Elsaesser T., Seilmeter A. et al. // Appl. Phys. 1983. V. 32. P. 53.
28. Астахов А. В., Бутусов М. М., Галкин С. Л. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62. С. 230.
29. Ермаков Б. А., Лукин А. В., Соболев А. М. // Там же. 1987. Т. 63. С. 233.
30. Наровлянская Н. М., Тихонов Е. А. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. С. 60.
31. Малышев В. И. // Успехи научной фотографии. 1984. Т. 22. С. 177.
32. Нурмухаметов Р. Н. // Успехи химии. 1966. Т. 35. С. 1129.
33. Нурмухаметов Р. Н. // Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 1629.
34. Ищенко А. А., Деревянко Н. А., Зубаровский В. М., Толмачев А. И. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. С. 443.
35. Мостовников В. А., Рубинов А. Н., Альперович М. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20. С. 42.
36. Kuhn H. J. // Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1198.
37. Platt J. R. // Ibid. 1950. V. 18. P. 1168.
38. Ishchenko A. A., Svidro V. A., Derevyanko N. A. // Dyes and Pigments. 1989. V. 10. P. 85.
39. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 116. С. 193.
40. Колесников А. М., Михайленко Ф. А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 466.
41. Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1980. № 7. С. 898.
42. Tolmachev A. I., Ishchenko A. A., Kudinova M. A. et al. // Dyes and Pigments. 1991. V. 17. In press.
43. Генри Б., Каша М. // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. С. 113.
44. Плотников В. Г. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 327.
45. Деркачева Л. Д., Петухов В. А., Тренева Е. Г. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. С. 971.
46. Dempster D. N., Morrow T., Rankin R., Thompson G. F. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 18. P. 488.
47. Tashiro H., Yajima T. // Ibid. 1974. V. 25. P. 582.
48. Альперович М. А., Дядюша Г. Г., Пржонская О. В. и др. // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. С. 1231.
49. Dähne S., Kulpe S. // Abh. Akad. Wiss. DDR. Abt. Meth. Naturw. Techn. 1977. № 8. P. 1.
50. Dähne S. // Z. Chem. 1970. V. 10. S. 168.
51. Непорент Б. С., Шилов В. Б., Ионова С. И. // Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. Л.: Наука, 1982. С. 5–12.
52. Березовин Д. Н., Гуринович Г. П., Енишен Ф. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 51. С. 932.
53. Dempster D. N., Morrow T., Rankin R., Thompson G. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1972. V. 9. P. 1479.
54. Arthurs E. G., Bradley J., Roddie A. G. // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 20. P. 125.
55. Ippen E. P., Shank C. V., Dienes A. // Ibid. 1972. V. 21. P. 348.
56. Korppi-Tommola Jouko, Hakkarainen Aulis, Hukka Terttu // Finn. Chem. Lett. 1987. V. 14. P. 131.
57. Ищенко А. А., Свидро В. А., Деревянко Н. А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. С. 1302.
58. Пат. 3679427 США // РЖХим. 1973. 11Н614.
59. Kelly T. M., O'Brien D. F. // Photogr. Sci. and Eng. 1974. V. 18. P. 68.
60. O'Brien D. F., Kelly T. M., Costa L. F. // Ibid. 1974. V. 18. P. 76.
61. Толмачев А. И., Сломинский Ю. Л., Кудинова М. А. // Успехи научной фотографии. 1984. Т. 22. С. 12.
62. Кузьмин В. А., Виноградов А. М., Альперович М. А., Левкаев И. И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. С. 139.
63. Шведова Л. А., Татиколов А. С., Макин С. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 4. С. 749.
64. Behrmann K., Birckner E., Fanghänel E. // J. Prakt. Chem. 1984. B. 326. S. 1034.
65. Heilig G., Lüttke W. // Chem. Ber. 1988. B. 121. S. 407.
66. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Мушкало И. Л. // Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1981. Т. 26. С. 174.
67. Pouradier J. // J. chim. Phys. et phys-chim. Biol. 1964. V. 61. P. 1107.
68. Пермогоров В. И., Сердюкова Л. А., Франк-Каменецкий М. Д. // Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 25. С. 77.
69. Пермогоров В. И., Сердюкова Л. А., Франк-Каменецкий М. Д. // Там же. 1967. Т. 22. С. 979.
70. Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1980. № 7. С. 903.
71. Непорент Б. С. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 1219.
72. Nopergent B. S. // Pure and Appl. Chem. 1974. V. 37. P. 111.
73. Толмачев А. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. // Химия гетероцикл. соединений. 1982. № 9. С. 1173.



74. Толмачев А. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. // Там же. 1982. № 9. С. 1178.
75. Курдюков В. В., Ищенко А. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // Там же. 1987. № 6. С. 760.
76. Eske A. T., Razi Naqvi N. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 63. P. 128.
77. Korainsky B., Qiu P., Kaiser W. et al. // Appl. Phys. 1982. V. 29. P. 15.
78. Ищенко А. А., Деревянко Н. А., Кудинова М. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. С. 828.
79. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Деревянко Н. А., Толмачев А. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. С. 998.
80. Ищенко А. А., Демчук М. И., Михайлов В. П. и др. // Там же. 1988. Т. 48. С. 487.
81. Ищенко А. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. и др. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 653.
82. Бабенко В. А., Кудинова М. А., Малышев В. И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25. С. 366.
83. Демчук М. И., Михайлов В. П., Гилев А. К. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. С. 718.
84. Бойко И. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1986. № 12. С. 1607.
85. Гаврилюк И. М., Ищенко А. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // Там же. 1983. № 3. С. 304.
86. Гаврилюк И. М., Ищенко А. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // Там же. 1983. № 9. С. 1189.
87. Гаврилюк И. М., Ищенко А. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // Там же. 1984. № 11. С. 1486.
88. Гаврилюк И. М., Ищенко А. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // Там же. 1985. № 1. С. 44.
89. Гаврилюк И. М., Ищенко А. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // Там же. 1986. № 7. С. 886.
90. Гаврилюк И. М., Ищенко А. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. С. 1101.
91. Ищенко А. А., Кудинова М. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // Там же. 1986. Т. 52. С. 175.
92. Ищенко А. А., Кудинова М. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 170.
93. Кузьмин В. А., Дармания А. П., Широкова Н. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 3. С. 581.
94. Пржонская О. В., Тихонов Е. А. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 44. С. 480.
95. Taní T. // J. Photogr. Sci. 1971. V. 19. P. 161.
96. Толмачев А. И., Корнилов М. Ю., Шулежко Л. М., Туров А. В. // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. С. 556.
97. Харланов В. А., Княжанский М. И., Тымянский Я. Р., Тапокин В. Ф. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. С. 393.
98. Княжанский М. И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 1309.
99. Knyazhanskii M. I., Feigelman V. M., Tyumanskii Ya. R. et al. // J. Luminescence. 1987. V. 37. P. 215.
100. Knyazhanskii M. I., Tyumanskii Ya. R., Feigelman V. M., Katritzky A. R. // Heterocycles. 1987. V. 26. P. 2963.
101. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 14. С. 400.
102. Демчук М. И., Михайлов В. П., Ищенко А. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. С. 21.
103. Reichardt Ch., Mormann W. // Chem. Ber. 1972. B. 105. S. 1815.
104. Bricks Yu. L., Ishchenko A. A., Kachkovski A. D., Tolmachev A. I. // Dyes and Pigments. 1987. V. 8. P. 353.
105. Steiger R., Reber J. F. // Photogr. Sci. Eng. 1981. V. 25. P. 127.
106. Михайленко Ф. А., Морейко О. В., Пржонская О. В., Тихонов Е. А. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7. С. 572.
107. Пржонская О. В., Тихонов Е. А., Михайленко Ф. А., Шевчук Л. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 37. С. 54.
108. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Деревянко Н. А. и др. // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. С. 1146.
109. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Деревянко Н. А., Толмачев А. И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1981. № 1. С. 58.
110. Ищенко А. А., Деревянко Н. А., Толмачев А. И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. С. 106.
111. Ищенко А. А., Зубаровский В. М., Громова Г. А., Деревянко Н. А. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 621.
112. Бондар М. В., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г. и др. // Квантовая электроника. 1984. Т. 11. С. 462.
113. Бондар М. В., Пржонская О. В., Тихонов Е. А. и др. // Перестраиваемые по частоте лазеры. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР. 1984. С. 257.

114. Денисов Л. К., Ужинов Б. М. // Химия гетероцикл. соединений. 1980. № 6. С. 723.
115. Деревянко Н. А., Ищенко А. А., Сви́дро В. А. и др. // Журн. орган. химии. 1991. Т. 27. С. 1561.
116. Бабенко В. А., Кудинова М. А., Малышев В. И. и др. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. С. 575.
117. Бабенко В. А., Сычев А. А. // Там же. 1987. Т. 14. С. 2179.
118. Кудинова М. А., Ищенко А. А., Курдюков В. В., Толмачев А. И. // Химия гетероцикл. соединений. 1990. № 7. С. 902.
119. Салохиддинов К. И., Бытева И. М. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. С. 479.
120. Красовицкий Б. М. // Химия гетероцикл. соединений. 1985. № 5. С. 579.
121. Березовин Д. Н., Гуринович Г. П., Зенькевич Э. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. С. 602.
122. Асимов М. М., Катаркевич В. М., Коваленко А. Н. и др. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. С. 606.
123. Сви́нарев Н. В., Копылова Т. Н., Галеева А. И. и др. // Там же. 1990. Т. 68. С. 349.
124. Киприанов А. И., Мушкало И. Л. // Журн. орган. химии. 1965. Т. 1. С. 744.
125. Киприанов А. И. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1283.
126. Ishchenko A. A., Mushkalo I. L., Derevyanko N. A. et al. // J. Inf. Rec. Mater. 1989. V. 17. P. 39.
127. Ищенко А. А., Мушкало И. Л., Деревянко Н. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. С. 237.
128. Ищенко А. А., Мушкало И. Л., Деревянко Н. А. и др. // Там же. 1989. Т. 50. С. 772.
129. Согуляев Ю. А., Сви́дро В. А., Ищенко А. А., Мушкало И. Л. // Тез. докл. V Все-союз. симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей». Черноголовка, 1989. С. 133.
130. Пермогоров В. И., Дядюша Г. Г., Михайленко Ф. А., Киприанов А. И. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. С. 1098.
131. Mushkalo I. L., Dyadyusha G. G., Turova L. S., Kornilov M. Yu. // Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 2977.
132. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.
133. Кузьмин В. А., Борисевич Ю. Е., Дядюша Г. Г., Михайленко Ф. А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 131.
134. Мушкало И. Л., Согуляев Ю. А. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 2212.
135. Южаков В. И. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 2007.
136. Борисевич Ю. Е. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979. 16 с.
137. Ибраев Н. Х., Ке́цле Г. А., Левшин Л. В., Сойников Ю. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. С. 237.
138. Плотников В. Г., Ефимов А. А. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1362.
139. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Деревянко Н. А., Толмачев А. И. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. С. 351.
140. Шведова Л. А., Татиолов А. С., Ищенко А. А., Кузьмин В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. В печати.
141. Низамов Н., Захидов У., Атаходжаев А. К. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 36. С. 422.
142. Ищенко А. А., Василенко Н. П., Майданник А. Г., Балина Л. В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1988. № 2. С. 46.
143. Ищенко А. А., Василенко Н. П., Майданник А. Г., Балина Л. В. // Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. С. 1086.
144. Ischenko A. A., Kratarenko F. A., Maydannik A. G. et al. // J. Inf. Rec. Mater. 1991. V. 19. P. 219.
145. Комаров И. В., Туров А. В., Ищенко А. А. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. С. 1134.
146. Комаров И. В., Туров А. В., Корнилов М. Ю. и др. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 2356.
147. Demchuk M. I., Ishchenko A. A., Mikhailov V. P., Avdeeva V. I. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. P. 99.
148. Авдеева В. И., Альперович М. А. // Успехи научной фотографии. 1984. Т. 22. С. 84.
149. Дядюша Г. Г., Попов С. В., Сломинский Ю. Л. // Теорет. и эксперим. химия. 1989. Т. 25. С. 47.
150. Demchuk M. I., Ishchenko A. A., Krasnaya Zh. A., Mikhailov V. P. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 167. P. 170.
151. Демчук М. И., Ищенко А. А., Красная Ж. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. С. 774.
152. Михайлов В. П., Палтара́к Н. М., Демчук М. И. и др. // Там же. 1981. Т. 35. С. 38.
153. Dunning F. B., Stokes S. D. // Optics Commun. 1972. V. 6. P. 160.
154. Marason E. G. // Ibid. 1982. V. 40. P. 212.
155. Francis B. // Appl. Optics. 1981. V. 20. P. 3553.
156. Деркачева Л. Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. Т. 20. С. 410.

157. Левшин В. Л., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция. М.: Изд-во МГУ, 1989. 278 с.
158. Низамов Н., Умаров К. У., Атаходжаев А. К. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. С. 651.
159. Шапиро Б. И. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1989. Т. 34. С. 254.
160. Herz A. H. // Photogr. Sci. and Eng. 1974. V. 18. P. 323.
161. Emerson E. S., Conlin M. A., Rosenoff A. E. et al. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 2396.
162. Ruauudel-Teixier A., Vandevyver M. // Thin Solid Films. 1980. V. 68. P. 129.
163. Jones R., Tredgold R. H., Hodge P. // Ibid. 1983. V. 99. P. 25.
164. Sugi M., Sakai K., Saito M. et al. // Ibid. 1985. V. 132. P. 69.
165. Duschi C., Lösche M., Miller A. et al. // Ibid. 1985. V. 133. P. 65.
166. Penner T. L., Mobius D. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 7407.
167. Yamazaki I., Tamai N., Yamazaki T. // J. Spectr. Soc. Jap. 1988. V. 37. P. 167.
168. Sahay A. K., Mishra B. K., Behera G. B., Shah D. O. // Indian J. Chem. 1988. V. 27. P. 561.
169. Penner T. L. // J. chim. Phys. et phys.-chim. Biol. 1988. V. 85. P. 1081.
170. Mizrahi V., Stegeman G., Knoll W. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 156. P. 392.
171. Гевод В. С., Ксенжек О. С., Решетняк И. Л. // Биол. мембраны. 1988. Т. 5. С. 1237.
172. Низамов Н., Хидирова Т. Ш., Захидов У. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. С. 502.
173. Безродный В. И., Пржонская О. В., Тихонов Е. А. и др. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. С. 2455.
174. Бермас Т. Б., Зайцев Ю. С., Костенич Ю. В. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. С. 569.
175. Безродный В. И., Бондар М. В., Козак Ю. А. и др. // Там же. 1989. Т. 50. С. 711.
176. Batchelder J. S., Zewail A. H., Cole T. // Appl. Optics. 1981. V. 20. P. 3733.
177. Баранов В. К., Левин М. Б. // Гелиотехника. 1989. № 2. С. 18.
178. Пат. 63-62776 Япония // С. А. 1988. V. 109. 119825g.
179. Пат. 63-185682 Япония // С. А. 1989. V. 110. 105179h.
180. Емельянова Г. М., Авдеева В. И., Альперович М. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. С. 1116.
181. Докукина А. Ф., Еремеева Е. П., Иванова Т. Ф. и др. // Там же. 1983. Т. 39. С. 1003.
182. Ищенко А. А., Кудинова М. А., Деревянко Н. А. и др. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. С. 1066.
183. Ищенко А. А., Докукина А. Ф., Смирнова З. А., Толмачев А. И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. С. 1407.
184. Докукина А. Ф., Еремеева Е. П., Иванова Т. Ф. и др. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. С. 937.
185. Демчук М. И., Михайлов В. П., Павлович В. С. // Журн. хим. физики. 1986. Т. 5. С. 1184.
186. Гибелев А. И., Докукина А. Ф., Еремеева Е. П. и др. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. С. 157.
187. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. // Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. 636 с.
188. Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. С. 169.
189. Левин М. Б., Черкасов А. С., Баранов В. К. // Оптико-механическая пром-сть. 1988. № 3. С. 47.
190. Демчук М. И., Михайлов В. П., Юмашев К. В. и др. // Журн. техн. физики. 1985. Т. 55. С. 1218.
191. Деревянко Н. А., Добро Л. Ф., Ищенко А. А., Муравьева Т. М. // Люминесцентные концентраторы — новые материалы для солнечной энергетики. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1991. С. 23.
192. Дарманян А. П., Матвеев М. Ю. // Журн. хим. физики. 1986. Т. 5. С. 1488.
193. Матвеев М. Ю., Дарманян А. П. // Там же. 1987. Т. 6. С. 1393.
194. Матвеев М. Ю., Дарманян А. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 7. С. 1484.
195. Воронай Е. С., Самцов М. П. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62. С. 64.
196. Бутримович О. В., Воронай Е. С., Ксенофонтова Н. М. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. С. 310.
197. Carre C., Reichardt Ch., Lounnot D. J. // J. chim. Phys. et phys.-chim. Biol. 1987. V. 84. P. 577.
198. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. // Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 334 с.
199. Бондар М. В., Пржонская О. В., Тихонов Е. А., Федоткина Н. М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. С. 554.
200. Пржонская О. В., Ильчишин И. П., Тихонов Е. А., Сломинский Ю. Л. // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. С. 31.

201. Добро Л. Ф., Деревянко Н. А., Ищенко А. А., Попов В. В. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве». Харьков, 1990. С. 78.
202. Левин М. Б., Старостин Г. П., Черкасов А. С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. С. 432.
203. Feller K. H., Berndt K., Düzz H. // Exp. Techn. Phys. 1987. V. 35. P. 57.
204. Guarcello V., Stern A., Rizza V. // Biochem. et Biophys. Acta. 1987. V. 917. P. 318.
205. Воловик Э. П., Демченко А. П., Ищенко А. А. и др. // Укр. биохим. журн. 1988. Т. 60. С. 64.
206. Smirnov S. M., Geacintov N. E., Kuzmin V. A., Lee W. W. // Anal. Biochem. 1991. V. 192. In press.
207. Савостьянова М. В. // Успехи химии. 1963. Т. 32. С. 1233.
208. Куприянов А. И. // Там же. 1960. Т. 29. С. 1336.
209. Reichardt Ch. Solvents and solvent effects in Organic Chemistry. Weinheim etc.: Verlag. Chem., 1988. 534 p.
210. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. С. 1037.
211. Ищенко А. А., Свидро В. А., Деревянко Н. А. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 63.
212. Казаченко Л. П., Степанов Б. И. // Там же. 1957. Т. 41. С. 339.
213. West W., Geddes A. L. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 837.
214. Лифшиц Э. Б. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 596.
215. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Деревянко Н. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 15. С. 412.
216. Деревянко Н. А., Ищенко А. А., Кучма И. Г. и др. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 67. С. 920.
217. Ищенко А. А., Свидро В. А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1987. № 2. С. 37.
218. Бушук Б. А., Рубинов А. Н., Ступак А. П. // Acta Phys. et Chem. 1978. Т. 24. С. 387.
219. Томин В. И., Рубинов А. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. С. 237.
220. Барейка Б. Ф., Данелюс Р. В., Дикчюс Г. А. и др. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. С. 2289.
221. Бахшиев Н. Г., Глебовский Д. Н., Бедрина М. Е. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. С. 251.
222. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
223. Сольватохромия. Проблемы и методы/Под ред. Н. Г. Бахшиева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. 319 с.
224. Рыков А. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1979. 25 с.
225. Данилов В. В., Дядюша Г. Г., Рыков А. А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 43. С. 919.
226. Данилов В. В., Еременко А. С., Мазуренко Ю. Т. и др. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. С. 195.
227. Аристов А. В., Данилов В. В., Денисов Л. К. и др. // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. С. 945.
228. Вавилов С. И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1945. Т. 9. С. 283.
229. Прохоренко В. И., Мелищук М. В., Тихонов Е. А. // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. С. 1480.
230. Ермолаев В. Л., Любимцев В. А. // Тр. ГОИ им. С. И. Вавилова. 1987. Т. 65. С. 20.
231. Куля С. В., Богданов В. Л., Ищенко А. А., Спиро А. Г. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 70. С. 300.

Институт органической химии  
АН УССР, Киев