

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

А. В. Кулинич, А. А. Ищенко *

УДК 535.34;535.372

Институт органической химии НАН Украины,
02660, Киев, ул. Мурманская, 5, Украина; e-mail: al.al.ishchenko@gmail.com

(Поступила 3 октября 2018)

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции положительно и отрицательно сольватохромных мероцианиновых красителей одного структурного типа в пленках полимеров различной полярности: полистирола, поливинилбутираля и поли-N-эпоксипропилкарбазола. Установлено, что отрицательно сольватохромные мероцианины более склонны к агрегации, чем положительно сольватохромные. На основании квантово-химических расчетов методом DFT это объяснено большими дипольными моментами первых. Ассоциаты мероцианинов имеют сэндвич-строение, что обуславливает тушение флуоресценции. Показано, что в более полярных полимерах агрегация происходит при больших концентрациях красителей. Установлено, что, как и в жидких растворах, в полимерных пленках исследуемые мероцианины проявляют заметную сольватохромию. Несмотря на то что интенсивность флуоресценции мероцианинов повышается при переходе от жидких растворов к полимерным матрицам, важнейшим фактором, определяющим флуоресцентную способность мероцианинов в полимерах, являются полиен-полиметиновые трансформации в их молекулах.

Ключевые слова: мероцианин, полимер, сольватохромия, агрегация, спектры поглощения, флуоресценция.

The absorption and fluorescence spectra of positively and negatively solvatochromic merocyanine dyes with the same structural type in polymer films of different polarities (polystyrene, polyvinyl butyral, and poly-N-epoxypropylcarbazole) are studied. It is found that negatively solvatochromic merocyanines are more prone to aggregation than positively solvatochromic dyes. Based on the quantum chemical DFT calculations, this is explained by the larger dipole moments of the former. It is shown that merocyanine aggregates have a sandwich-type structure, which results in the fluorescence quenching. It is found that in more polar polymers the aggregation occurs at higher dyes concentrations. It is established that, as in liquid solutions, the studied merocyanines have noticeable solvatochromism in polymer films. Although the fluorescence intensity of merocyanines increases in going from liquid solutions to polymer matrices, the most important factor determining their fluorescence ability in polymers is the polyene-polymethine transformations in their molecules.

Keywords: merocyanine, polymer, solvatochromism, aggregation, absorption spectra, fluorescence.

Введение. Полимерные матрицы, окрашенные функциональными красителями, широко применяются в качестве средств записи и хранения информации [1—3], пассивных лазерных затворов [4], активных лазерных сред [5, 6], элементов солнечных ячеек (как собственно фотовольтаических сред, так и люминесцентных солнечных концентраторов) [7, 8]. Преимущества окрашенных полимерных матриц по сравнению с жидкими растворами красителей связаны с простотой манипуляций, повышением устойчивости красителей (за счет уменьшения диффузии кислорода, передачи избытка колебательной энергии с молекул красителя на полимер, особенно эффективной в случае химически свя-

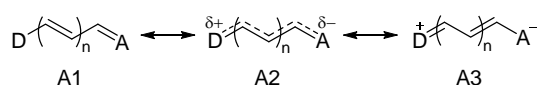
STRUCTURE AND SPECTRAL-FLUORESCENT PROPERTIES OF MEROCYANINE DYES IN POLYMER FILMS

A. V. Kulnich, A. A. Ishchenko * (Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine; e-mail: al.al.ishchenko@gmail.com)

занных (пришитых) красителей, подавления процессов фотоизомеризации в вязкой среде), возможностью работы в экстремальных условиях (вакуум, низкие температуры).

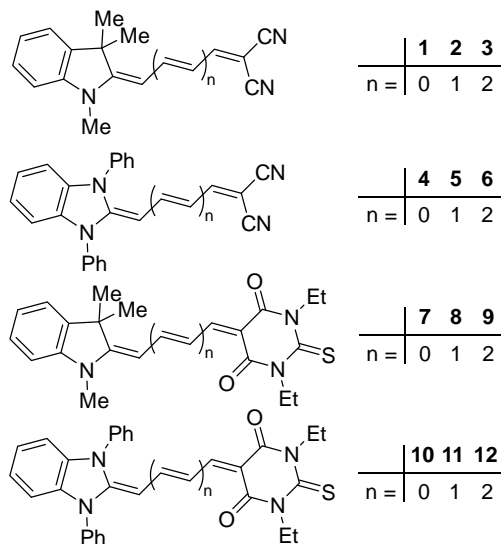
Свойства мероцианиновых красителей в полимерных средах практически не изучены. Этот вопрос особенно важен, так как в силу высокой поляризуемости сопряженных донорно-акцепторных систем их электронное строение, а следовательно, фотофизические свойства закономерно зависят не только от структурных факторов — длины полиметиновой цепи и донорно-акцепторных свойств концевых групп, но и от природы среды [9]. Цель настоящей работы — исследование влияния строения мероцианинов на их спектрально-люминесцентные свойства в полимерных пленках.

В зависимости от химического строения мероцианины обладают положительной, обращенной или отрицательной сольватохромией [9]. При этом электронное строение их молекул может варьироваться в широком диапазоне структур от неполярного полиена (A1) до идеального полиметина (A2) с выровненными длинами/порядками связей полиметиновой цепи и максимальной альтернативой π -зарядов вдоль хромофора и далее до дипольного полиена (A3) [10]



Выделение неканоничной для теории валентных связей структуры A2 связано с тем, что приближение к ней сопряжено с длинноволновым сдвигом и сужением полос поглощения и флуоресценции, а также ростом квантового выхода флуоресценции за счет уменьшения вибронных взаимодействий в электронных переходах [9, 10].

Влияние химической структуры красителей и природы среды на полиен-полиметиновые релаксации (положение на шкале структур A1–A2–A3) в молекулах мероцианинов детально изучено в обычных растворителях. Чтобы провести подобное исследование в полимерных средах, в настоящей работе выбран ряд структурно подобных красителей **1–12**, в котором закономерно изменяются донорность и акцепторность обеих концевых групп и длина полиметиновой цепи, соответственно, и электронное строение:



Производные среднеэлектродонорного индола **1–3** и **7–9** характеризуются положительной сольватохромией [11, 12], а красители на основе сильноэлектродонорного бензимидазола **4–6** и **10–12** — отрицательной (более строго — обращенной) сольватохромией [13, 14], причем у производных тиобарбитуровой кислоты **10–12** структура идеального полиметина достигается в малополярных средах (толуоле), т. е. отрицательная сольватохромия наблюдается в очень широком диапазоне полярности растворителей.

Материалы и методы. Синтез и очистка мероцианинов **1–12** описаны в [11, 13], их чистота контролировалась с помощью тонкослойной хроматографии, ^1H ЯМР и электронной спектроскопии. В качестве полимеров различной полярности выбраны полистирол (PS; Aldrich, $M_w = 192000$), поливинилбутираль (PVB; Aldrich, $M_w = 170000$ – 250000) и поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЕРК; синтезирован на химическом факультете Киевского национального университета им. Тараса Шевченко).

Для приготовления пленок использованы безводные спектрально чистые толуол и ацетонитрил. Навеску полимера (160 мг в случае PS и PVB или 30 мг РЕРК) растворяли в 1—2 мл или 0.3—0.5 мл толуола или смеси толуол–ацетонитрил, прибавляли 0.3—0.5 мл раствора мероцианина в том же растворителе. Раствор, содержащий краситель и PS или PVB, выливали в чашку Петри диаметром 3 см и выпаривали растворитель вначале при комнатной температуре (в темноте), а затем в течение 30 мин в сушильном шкафу при 45—50 °С. Полученные полимерные пленки снимали, отрезали внешнюю часть, оставляя прямоугольник ~10×20 мм; толщина окрашенных пленок PS и PVB ~0.2 мм. Поскольку РЕРК обладает очень высокой адгезией к стеклу и его пленки трудно отделить от подложки, растворы РЕРК+краситель наносили на подготовленные предметные стекла 20×12×0.7 мм, высушивали и использовали для проведения измерений. Толщина полученных пленок варьировалась в пределах 20—60 мкм (измерения выполнены с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4). Для уменьшения эффектов внутреннего фильтра при измерении флуоресценции концентрации красителей подбирали так, чтобы оптическая плотность получившихся пленок составляла 0.05—0.15 в максимуме длинноволновой полосы поглощения. Согласно оценке, концентрации красителей ~0.01 мас.% в случае PS и PVB или ~0.03 мас.% для РЕРК. С целью исследования возможной агрегации мероцианинов в полимерах получены окрашенные пленки PS с более высокими концентрациями соединений **3**, **6**, **9** и **12** (0.03 и 0.2 мас.%), а методом spin-coating изготовлены пленки РЕРК толщиной ~1 мкм, содержащие 1 и 10 % этих же красителей.

Спектры оптического поглощения измерены на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 (Япония), спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре Solar CM2203 (Беларусь). Интенсивность флуоресценции корректировалась по чувствительности оборудования. В качестве сравнения использованы неокрашенные пленки соответствующих полимеров. Измерения выполнены при температуре 20 °С. Для регистрации флуоресценции пленки устанавливались в кюветном отделении под углом ~60° к направлению падающего луча, что обеспечивало наименьшую интенсивность рассеянного возбуждающего света, попадающего на фотодетектор. Для определения ширины (σ) спектральных полос выполнена их математическая обработка по методу моментов [15]. Величина σ характеризует отклонение точек полосы от ее центра тяжести в шкале волновых чисел.

Расчеты методом DFT молекул мероцианинов **1**—**12** выполнены в программном пакете Gaussian 09 [16] с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-31G(d,p) с предварительной оптимизацией геометрии в том же базисе. Моделирование проводилось как в приближении вакуума, так и с учетом влияния полярной среды с использованием модели непрерывной поляризуемой среды (PCM) [17].

Результаты и их обсуждение. Агрегация красителей в полимерных пленках — один из важнейших факторов, ограничивающих создание функциональных материалов на их основе [3]. Поскольку даже минимальная концентрация мероцианинов **1**—**12** в исследуемых образцах на порядок, а в случае РЕРК даже больше превышает обычную концентрацию красителей при исследовании их спектральных свойств в растворах, необходимо установить, происходит ли их агрегация в этих условиях.

Удлинение полиметиновой цепи обычно приводит к усилению агрегации красителей. Это связано с увеличением количества центров, способных взаимодействовать в ассоциате, а также с ростом поляризуемости сопряженных молекул при удлинении хромофора и, соответственно, усилением дисперсионных взаимодействий между ними. В случае мероцианинов есть еще третий фактор — рост дипольного момента у высших винилогов за счет увеличения длины диполя. Действительно, для красителей **9**—**12** наблюдалось усиление агрегации в смеси *n*-гексан–дихлорметан (95:5) по мере удлинения полиметиновой цепи [13]. Поэтому для изучения возможной агрегации в полимерах выбраны соединения **3**, **6**, **9** и **12**.

Среди выбранных полимеров PS характеризуется наименьшими полярностью (диэлектрическая проницаемость $\epsilon_D = 2.4$) и сольватирующей способностью (из-за отсутствия гетероатомных функциональных групп). Следовательно, в нем процессы самоассоциации красителей должны наблюдаться при наименьших концентрациях, а отсутствие таковых предполагает отсутствие агрегации в более полярных PVB и РЕРК. Найдено, что положение и форма полос поглощения мероцианинов **3**, **6** и **9** в пленках PS при концентрациях ~0.01 и 0.03 мас.% совпадают и подобны таковым в их спектрах поглощения в малополярном толуоле (рис. 1, *a*). Даже при содержании 0.2 % происходит лишь незначительное уширение полос поглощения этих красителей, связанное, по-видимому, со слабым неупорядоченным взаимодействием хромофоров. Отсюда можно сделать вывод об отсутствии агрегации этих красителей, а также и их более коротких винилогов **1**, **2**, **4**, **5**, **7** и **8** в исследуемых образцах.

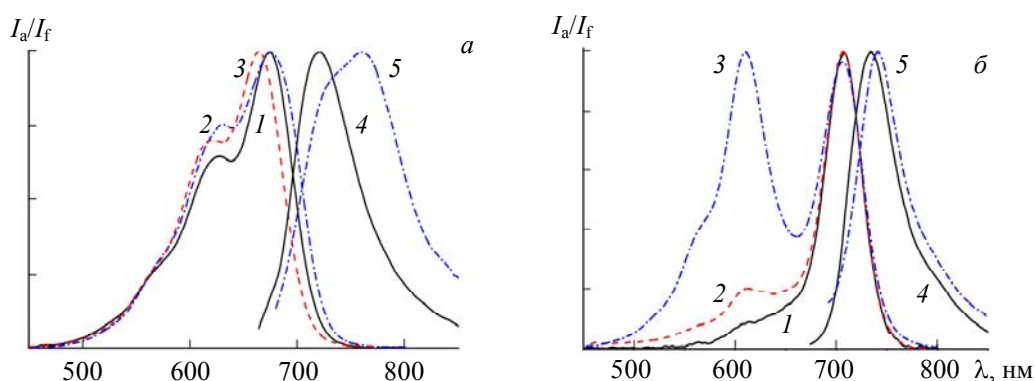


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (1—3) и флуоресценции (4, 5): *a* — мероцианина **9** в пленках PS (1, 2, 4, 5) и толуоле (3), содержание красителя в полимере 0.01 (4), 0.03 (1) и 0.2 % (2, 5); *б* — мероцианина **12** в PS при концентрациях 0.01 (1, 4), 0.03 (2) и 0.2 мас.% (3, 5)

Это подтверждается подобием их спектров возбуждения флуоресценции при концентрации 0.01 мас.% спектрам поглощения. Изменения в спектрах возбуждения флуоресценции (уширение полос) и испускания флуоресценции (уширение и длинноволновый сдвиг (рис. 1, *a*)) объясняются так называемыми эффектами внутреннего фильтра — ослаблением возбуждающего света в окрашенном слое и перепоглощением красителем собственной флуоресценции.

У отрицательно сольватохромного мероцианина **12** даже при минимальной концентрации в PS наблюдается “плечо” на коротковолновом крае полосы поглощения, а при 0.03 мас.% — коротковолновый максимум 614 нм (рис. 1, *б*). Отметим, что в спектре поглощения соединения **12** в толуоле эта полоса отсутствует [13]. Однако в толуоле измерения проводились при концентрации $\sim 10^{-5}$ моль/л (~ 0.0005 мас.%), что в 20 раз меньше по сравнению с его минимальной концентрацией в полимере.

При содержании красителя **12** в PS 0.2 % интенсивность узкой коротковолновой полосы поглощения уже превышает интенсивность длинноволновой (рис. 1, *б*). Максимум при 614 нм, судя по гипсохромному сдвигу относительно полосы поглощения красителя, соответствует нефлуоресцентному сандвич-димеру типа H-агрегата (рис. 2) [18]. Действительно, в спектре возбуждения флуоресценции мероцианина **12** в PS коротковолновая полоса отсутствует даже при его содержании 0.2 %, а в спектре флуоресценции при повышении концентрации не появляются новые полосы, соответствующие агрегату.

В значительно более полярном РЕРК повышение концентрации мероцианинов даже до 1 мас.% мало влияет на положение максимумов поглощения красителей **3**, **6** и **9**. Однако наблюдаемое при этом уширение полос поглощения указывает на взаимодействие молекул красителей и, возможно, образование их неупорядоченных ассоциатов. В случае соединения **12** полоса поглощения при повышении концентрации уширяется и гипсохромно смещается; при 10 %-ном содержании красителя сдвиг составляет 94 нм (2340 см^{-1}). Повышение концентрации мероцианинов сопровождается также батохромным сдвигом и уменьшением относительной интенсивности флуоресценции. По-видимому, здесь однонаправленно действуют два фактора: перепоглощение излучения самим красителем и тушение флуоресценции вследствие взаимодействия хромофоров в ассоциатах. При концентрации 10 мас.% полосу флуоресценции соединения **12** зарегистрировать не удалось, что указывает на практически 100 %-ное образование сандвич-димеров.



Рис. 2. Простейшие типы ассоциации донорно-акцепторных молекул: *a* — сандвич-димер (H-агрегат); *б* — димер “голова–хвост” (J-агрегат)

Известно, что ассоциация ионных красителей в полимерных средах обусловлена образованием ионных пар, которые легко агрегируют за счет электростатического притяжения разноименных зарядов противоионов [3]. Мероцианины, являясь нейтральными соединениями, не содержат противоиона. Однако донорно-акцепторное строение их молекул и высокая поляризуемость сопряженной π -системы могут приводить к агрегации их молекул за счет сильных диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий, которые зависят от донорно-акцепторных свойств концевых групп (D и A), т. е. от дипольности молекул, которая может быть охарактеризована дипольным моментом. Поэтому проведены квантово-химические расчеты методом DFT молекул **1—12** в основном состоянии.

Согласно расчетам, хромофоры производных индола **1—3** и **7—9** являются практически планарными. Незначительные искажения планарности у производных бензимидазола **4—6** и **10—12** связаны, по-видимому, со взаимодействиями через пространство между атомами полиметиновой цепи и N-фенильными группами и уменьшаются по мере удлинения полиметиновой цепи. Поскольку N-фенильные группы повернуты на угол $65—85^\circ$ относительно основной плоскости молекул, они, как и CMe_2 -группа в остатке индола, противодействуют сближению π -систем красителей. По мере удлинения полиметиновой цепи влияние этого фактора снижается, поскольку растет площадь хромофоров за пределами донорного гетероцикла. Возможно, этим объясняется то, что для красителей **10—12** и для еще более дипольных производных 1,3-дибутил-бензимидазола [19] в малополярных растворителях наблюдалась агрегация высших винилогов, но не диметинмероцианинов. Образование H-агрегатов с антипараллельной ориентацией молекул, а не агрегатов типа “голова-хвост” также можно объяснить большими как диполь-дипольными, так и дисперсионными взаимодействиями в таких структурах. Например, в молекуле **12** максимальный положительный заряд локализован, согласно расчету, на атоме углерода, соединяющем бензимидазол с полиметиновой цепью, расположенном между атомами азота бензимидазола. В гипотетическом димере “голова-хвост” (рис. 2, б) из-за N-фенильных групп затруднительно взаимодействие этого атома с отрицательно заряженным остатком тиобарбитуровой кислоты. Однако в случае сэндвич-димера (рис. 2, а) с антипараллельной ориентацией хромофоров такое стабилизирующее электростатическое взаимодействие может быть реализовано.

Во всех четырех винилогических рядах (**1—3**, **4—6**, **7—9** и **10—12**) дипольные моменты молекул закономерно возрастают по мере удлинения полиметиновой цепи (табл. 1). Дипольные моменты, а также альтернация зарядов вдоль полиметиновой цепи увеличиваются по мере усиления донорно-акцепторных свойств концевых групп. Например, у производного бензимидазола **12** дипольный момент в 1.3 раза больше, чем у его аналога **9** — производного индола. Следовательно, склонность к ассоциации мероцианина **12** должна быть выше, чем у **9**. Отметим, что замена остатка малонитрила остатком тиобарбитуровой кислоты не приводит к увеличению дипольного момента в приближении вакуума (табл. 1). Это объясняется различной геометрией акцепторных групп, а именно тем, что во второй локальные дипольные моменты двух карбонильных групп противонаправлены к главному дипольному моменту молекулы мероцианина. Тем не менее при учете влияния среды прослеживаются как большая полярность молекул **7—12** по сравнению с **1—6**, так и большая поляризуемость первых — большее изменение дипольного момента при переходе от вакуума к полярной среде. Таким образом, квантово-химическое моделирование показывает, что склонность мероцианинов к агрегации действительно должна усиливаться при удлинении полиметиновой цепи, а также при переходе от положительно сольватохромных к отрицательно сольватохромным красителям.

Т а б л и ц а 1. Дипольные моменты (дебай) молекул **1—12** в основном состоянии, рассчитанные методом DFT/B3LYP/6-31G(d,p) в приближениях вакуума и полярной среды (PCM, дихлорметан)

Соединение	Вакуум	PCM _{CH₂Cl₂}	Соединение	Вакуум	PCM _{CH₂Cl₂}
1	10.4	14.1	7	9.2	13.7
2	12.8	18.3	8	11.7	18.6
3	14.9	22.2	9	13.7	23.1
4	11.4	15.9	10	11.2	16.5
5	14.8	21.8	11	14.8	23.2
6	17.9	27.5	12	17.7	29.8

В малополярном PS полосы поглощения и флуоресценции красителей **1—6, 9** напоминают соответствующие полосы в толуоле [11—14], а их батохромный сдвиг (табл. 2, рис. 1) может быть объяснен большим показателем преломления полимера — при 20 °C $n_D = 1.590$ по сравнению с 1.497 у толуола. Однако детальный анализ, выполненный для мероцианинов **1—3** и **4—6**, показывает, что ширина их полос поглощения и флуоресценции (σ_a и σ_f) в PS меньше, чем в толуоле. Учитывая, что для этих красителей толуол соответствует области их положительной сольватохромии, т. е. в основном состоянии S_0 их электронная структура в нем находится в интервале структур A1—A2, можно сделать вывод, что при переходе к PS они приближаются к структуре идеального полиметина A2. Этот вывод подтверждается ростом виниленовых сдвигов максимумов полос поглощения при такой замене растворителя. Например, в толуоле для пар винилогов **1-2** и **2-3** сдвиги составляют 81 и 42 нм, в PS — 85 и 47 нм. Рост виниленовых сдвигов максимумов полос флуоресценции мероцианинов **1—6** менее выражен, что, по-видимому, объясняется большей электронной симметрией возбужденного состояния (S_1) по сравнению с основным. О росте электронной симметрии красителей **1—6** при переходе от толуола к PS также свидетельствует уменьшение стоксовых сдвигов в полимере, например для мероцианина **3** в толуоле сдвиг 2150 см^{-1} , в PS 1970 см^{-1} . Таким образом, PS ведет себя по отношению к исследуемым красителям как несколько более полярный растворитель, чем толуол. Учитывая близость их диэлектрических проницаемостей ($\epsilon_D = 2.40$ и 2.38), можно предположить, что это отличие обусловлено большей полярностью полимера.

Замена PS на PVB у положительно сольватохромных мероцианинов **1—3** сопровождается батохромным сдвигом и сужением полос поглощения и флуоресценции (табл. 2, рис. 3, а). Виниленовые сдвиги также возрастают, особенно в паре **2-3**, а стоксовы уменьшаются. Это свидетельствует о большей диполярности этих красителей в PVB по сравнению с PS. Тем не менее виниленовые сдвиги полос поглощения в PVB существенно меньше 100 нм, что указывает на значительный вклад структуры неполярного полиена A1, особенно для высших винилогов.

Полосы поглощения и флуоресценции более диполярных красителей **4—6** при переходе от PS к PVB сдвигаются гипсохромно (табл. 2). Однако виниленовые сдвиги в PVB остаются близкими к 100 нм, спектральные полосы сужаются, а стоксовы сдвиги ($\Delta\nu_S$) уменьшаются. Следовательно, хотя в обоих полимерах электронное строение этих мероцианинов близко к структуре A2, в PVB вклад структуры идеального полиметина возрастает. Гипсохромный сдвиг максимумов поглощения при переходе к PVB может быть объяснен меньшим коэффициентом преломления этого полимера — $n_D = 1.485$ при 20 °C. Более высокая полярность PVB по сравнению с PS обусловлена его большей

Т а б л и ц а 2. Характеристики длинноволновых полос поглощения и флуоресценции мероцианинов **1—12** в полимерных пленках

Соединение	PS					PVB					PEPK				
	λ_a , нм	σ_{a_1} , см^{-1}	λ_f , нм	σ_{f_1} , см^{-1}	$\Delta\nu_{S_1}$, см^{-1}	λ_a , нм	σ_{a_1} , см^{-1}	λ_f , нм	σ_{f_1} , см^{-1}	$\Delta\nu_{S_1}$, см^{-1}	λ_a , нм	σ_{a_1} , см^{-1}	λ_f , нм	σ_{f_1} , см^{-1}	$\Delta\nu_{S_1}$, см^{-1}
1	438	1320	464	1780	1280	438	1300	465	1520	1330	445	1340	—	—	—
2	523	1340	555	1280	1100	526	1260	559	1110	1120	543	1220	—	—	—
3	570	1500	642	1100	1970	585	1430	657	1060	1870	630	1390	678	1080	1120
4	437	1070	469	1860	1560	434	1080	465	1430	1540	442	1100	—	—	—
5	538	1010	566	1120	920	534	930	555	980	710	547	970	—	—	—
6	644	1070	670	960	600	642	900	659	910	400	656	940	678	930	490
7	—	—	—	—	—	494	1000	513	930	750	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	594	880	610	820	440	—	—	—	—	—
9	674	1260	719	870	930	692	1070	715	730	460	710	1020	733	720	440
10	—	—	—	—	—	473	890	509	1150	1500	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	572	830	602	870	870	—	—	—	—	—
12	707	*	736	760	560	672	880	707	750	740	683	820	723	770	810

* Не рассчитана из-за полосы агрегата.

нуклеофильностью, а также наличием 1—3 % непрореагировавших гидроксильных групп, обеспечивающих возможность электрофильной сольватации. При этом полярность PVB все же существенно меньше, чем у такого типичного полярного протонодонорного растворителя, как этанол, что проявляется в сужении полос поглощения красителей 4—6 в PVB и их батохромном сдвиге, который возрастает при удлинении полиметиновой цепи (рис. 3, б).

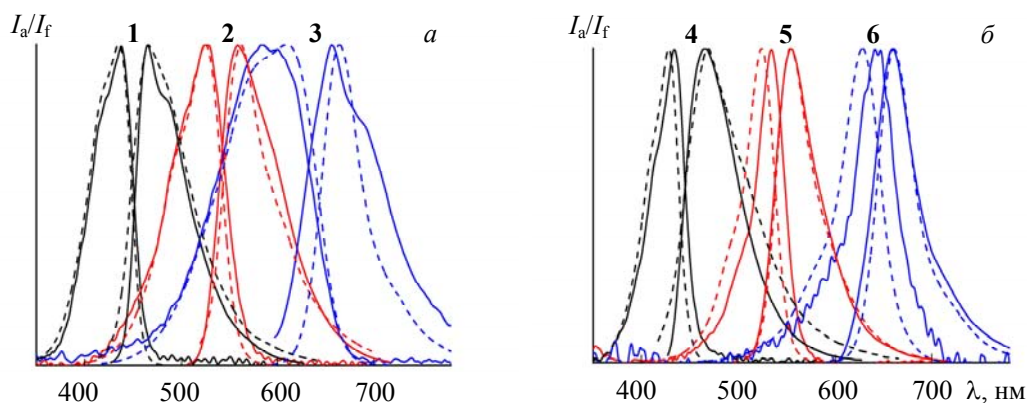


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции мероцианинов 1—3 (а) и 4—6 (б) в PVE с содержанием красителя 0.01 % (сплошные линии) и в этаноле (штриховые)

Сольватохромные сдвиги при переходе от PS к PVB для мероцианинов 9 и 12 составляют +18 нм (390 см^{-1}) и -35 нм (740 см^{-1}), т. е. соответствуют знаку их сольватохромии. Большие их величины, чем у аналогичных производных малонитрила 3 и 6, должны быть следствием более эффективной сольватации остатка тиобарбитуровой кислоты. Сдвиги полос флуоресценции для красителей 9 и 12 меньше, чем полос поглощения, а для положительно сольватохромного соединения 9 имеет место даже гипсохромный сдвиг полосы флуоресценции (табл. 2). Причина этого, по-видимому, снова в росте электронной симметрии мероцианинов в возбужденном состоянии по сравнению с основным.

Отметим, что для трех из четырех исследованных рядов мероцианинов виниленовые сдвиги полос поглощения и флуоресценции в PVB близки к характерной для симметричных полиметиновых красителей величине 100 нм. Таким образом, этот доступный и простой в обращении полимер обеспечивает высокую электронную симметрию большинства мероцианинов, за исключением наименее полярных.

PERK подобно PVB характеризуется высокой нуклеофильностью, но в отличие от последнего способен эффективно сольватировать молекулы красителей [3], по-видимому, за счет взаимодействия их π -систем с электрообогащенной π -системой карбазольных фрагментов. В ряду 1—3 переход от PVB к PERK сопровождается существенными батохромными сдвигами полос поглощения (табл. 2). Для высшего винилога 3 сольватохромный сдвиг 45 нм (1220 см^{-1}). Естественно, частично этот сдвиг объясняется ростом коэффициента преломления среды (последний не измерен для PERK, но для родственного полимера — поливинилкарбазола (PVK) — он составляет 1.68—1.69 при 20°C). Однако увеличение сдвига при удлинении полиметиновой цепи, сужение полос поглощения в PERK, а также рост виниленовых сдвигов свидетельствуют о том, что этот эффект также связан с увеличением вклада структуры идеального полиметина A2 в электронное строение мероцианинов 1—3.

Полосы поглощения красителей 4—6 также сдвигаются батохромно при переходе от PVB к PERK (табл. 2). В данном случае сольватохромные сдвиги практически одинаковы для всех винилогов ($350\text{—}430 \text{ см}^{-1}$), ширина и форма полос изменяются мало, а виниленовые сдвиги близки к 100 нм. Следовательно, электронное строение этих мероцианинов и в более полярном PERK достаточно близко к структуре идеального полиметина. То же можно сказать и о производных тиобарбитуровой кислоты 9 и 12 (табл. 2), хотя в случае 12 переход от PVB сопровождается, как и ожидалось для отрицательно сольватохромного мероцианина, уширением полосы поглощения (рис. 4). При этом полоса сохраняет типичную асимметричную “цианиновую” форму, тогда как в сильнополярных растворителях (например, в этаноле) полоса поглощения соединения 12 значительно шире и симметричнее (рис. 4).

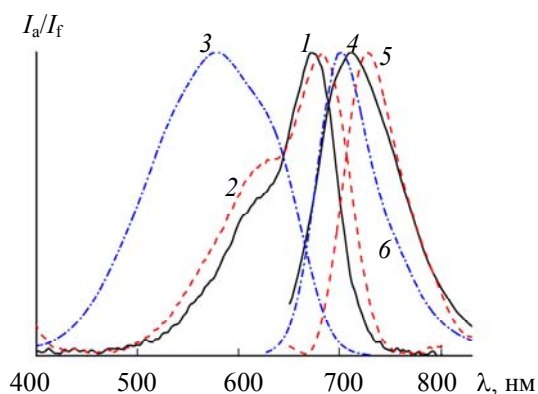


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения (1—3) и флуоресценции (4—6) мероцианина **12** в PVb с содержанием красителя 0.01 % (1, 4), PEPK с содержанием красителя 0.03 % (2, 5) и в этаноле (3, 6)

Как и в случае обычных растворителей, влияние полимера на форму (ширину) и положение полос флуоресценции исследуемых красителей (табл. 2) меньше, чем для их спектров поглощения. Эта закономерность, по-видимому, связана с тем, что независимо от типа сольватохромии мероцианинов во флуоресцентном состоянии вклад структуры A2 в их электронное строение увеличивается.

Измерение квантовых выходов флуоресценции красителей в полимерных пленках является сложной задачей. Однако, учитывая подобную “геометрию” измерений образцов, можно приблизительно сравнить их относительную интенсивность флуоресценции — площадь полосы флуоресценции по отношению к оптической плотности образца на длине волны возбуждения (при одинаковой ширине щелей спектрофлуориметра). Найдено, что для всех исследуемых полимеров интенсивность флуоресценции мероцианинов **1—3** и **4—6** увеличивается при удлинении полиметиновой цепи. Например, в PVb соотношение относительных интенсивностей флуоресценции красителей **1, 2, 3** составило 1:3.5:11.2, в ряду **4, 5, 6** — 1:11.5:73.7. Тенденция к увеличению квантовых выходов флуоресценции мероцианинов при удлинении полиметиновой цепи характерна для них и в жидких растворах [9]. Помимо влияния нефлуоресцентных $\pi\pi^*$ -состояний, которое значимо только для простейших мероцианинов, поглощающих в синей и ближней УФ области спектра, главными каналами безызлучательной дезактивации их возбужденного состояния считаются изомеризация/повороты вокруг связей полиметиновой цепи и колебательная релаксация. В жестких полимерных средах изомеризация красителей в значительной мере подавлена. Поэтому можно полагать, что в данном случае усиление флуоресцентной способности мероцианинов при удлинении полиметиновой цепи обусловлено ослаблением для высших винилогов вибронных (электронно-колебательных) взаимодействий, что согласуется с данными квантово-химических расчетов [9,19]. При этом интенсивность флуоресценции производных бензимидазола **4—6** выше, чем у соответствующих винилогов **1—3**, что хорошо согласуется с выводом о приближении первых к структуре идеального полиметина A2. Для обоих рядов красителей переход от PS к PVb сопровождается усилением флуоресценции в 2—2.5 раза, также максимальным для высших винилогов. Дальнейший рост полярности полимера при переходе к PEPK мало влияет на интенсивность флуоресценции красителей **4—6**, однако в ряду положительно сольватохромных производных индола **1—3** наблюдается усиление флуоресценции.

Для красителей **7—9** и **10—12** относительная интенсивность флуоресценции в полимерах увеличивается при переходе от диметин- к тетраметинмероцианинам. Дальнейшее удлинение полиметиновой цепи сопровождается нерегулярными изменениями интенсивности флуоресценции. Так, в PVb при переходе от **8** к **9** она ослабляется. Одной из причин этого может быть то, что полосы красителей **9** и **12** находятся уже на границе видимой и ближней ИК области спектра, а потому для них, согласно правилу энергетического интервала, должна усиливаться внутренняя конверсия. Интенсивность флуоресценции этих красителей также закономерно зависит от природы полимера. Например, для отрицательно сольватохромного мероцианина **12** она уменьшается при переходе от PS к PEPK в 1.6 раза.

Заключение. Природа полимера может оказывать существенное влияние на спектрально-флуоресцентные свойства мероцианинов. Полимер как жесткая матрица подавляет фотоизомеризацию вокруг связей полиметиновой цепи (основной безызлучательный канал дезактивации возбужденного

состояния). Это приводит к увеличению флуоресцентной способности по сравнению с жидкими растворителями. В полимерных пленках для достижения необходимой оптической плотности приходится использовать на порядок более высокие концентрации красителя, чем в жидких растворах. Это усиливает процессы агрегации красителей, что в свою очередь сопровождается ослаблением флуоресценции. Мероцианины с отрицательной сольватохромией более подвержены агрегации, чем с положительной. Это связано с большим дипольным моментом основного состояния первых по сравнению с последними. Ослабить склонность к агрегации можно путем использования более полярных матриц, содержащих сильно нуклеофильные/электрофильные группы. При этом варьированием полярности полимерной матрицы можно управлять полиен-полиметиновыми электронными состояниями мероцианинов, а следовательно, спектрально-флуоресцентными свойствами. Эти закономерности следует учитывать при создании окрашенных полимерных материалов с заданными свойствами.

- [1] F. K. Bruder, R. Hagen, T. Rölle, M.-S. Weiser, T. Fäcke. *Angew. Chem.*, **50**, N 20 (2011) 4552—4573
- [2] Н. А. Давиденко, А. А. Ищенко. *Теор. и эксперим. химия*, **38**, № 2 (2002) 84—102 [N. A. Davidenko, A. A. Ishchenko. *Theor. Exp. Chem.*, **38**, N 2 (2002) 88—108]
- [3] A. A. Ishchenko. *Pure Appl. Chem.*, **80**, N 7 (2008) 1525—1538
- [4] V. I. Bezrodnyi, A. A. Ishchenko. *Opt. Laser Technol.*, **34**, N 1 (2002) 7—13
- [5] V. I. Bezrodnyi, A. A. Ishchenko. *Appl. Phys. B*, **73**, N 3 (2001) 283—285
- [6] H. Chandralim, X. Fan. *Sci. Rep.*, **5** (2015) 18310
- [7] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, L. Yu. *Chem. Rev.*, **115**, N 23 (2015) 12666—12731
- [8] G. Griffini, M. Levi, S. Turri. *Renew. Energy*, **78** (2015) 288—294
- [9] А. В. Кулинич, А. А. Ищенко. *Успехи химии*, **78**, № 2 (2009) 151—175 [A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko. *Russ. Chem. Rev.*, **78**, N 2 (2009) 141—164]
- [10] S. Dähne. *Chimia*, **45**, N 10 (1991) 288—296
- [11] А. В. Кулинич, Н. А. Деревянко, А. А. Ищенко. *Изв. РАН. Сер. Хим.*, **54**, № 12 (2005) 2726—2735 [A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko. *Russ. Chem. Bull.*, **54**, N 12 (2005) 2820—2830]
- [12] А. А. Ищенко, А. В. Кулинич, С. Л. Бондарев, В. Н. Кнюкшто. *Опт. и спектр.*, **104**, № 1 (2008) 64—75 [A. A. Ishchenko, A. V. Kulinich, S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto. *Opt. Spectrosc.*, **104**, № 1 (2008) 57—68]
- [13] A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko. *J. Photochem. Photobiol. A*, **188** (2007) 207—217
- [14] A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto. *J. Photochem. Photobiol. A*, **197** (2008) 40—49
- [15] A. A. Ishchenko, V. A. Svidro, N. A. Derevyanko. *Dyes Pigm.*, **10** (1989) 85—96
- [16] Gaussian 09, rev. D.01, Wallingford, CT, Gaussian, Inc. (2009)
- [17] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi. *Chem. Rev.*, **105** (2005) 2999—3093
- [18] N. J. Hestand, F. C. Spano. *Acc. Chem. Res.*, **50**, N 2 (2017) 341—350
- [19] A. V. Kulinich, E. K. Mikitenko, A. A. Ishchenko. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 3444—3453