

**Селиванов Никита Иванович**

**Влияние межмолекулярных взаимодействий на фотопроцессы  
замещенных акридина, кумарина и нильского красного в  
растворах и тонких пленках**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Томск – 2011

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета и в лаборатории фотофизики и фотохимии молекул Томского государственного университета

**Научный руководитель:**

кандидат физико-математических наук, доцент Самсонова Любовь Гавриловна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор Полещук Олег Хемович

кандидат химических наук, доцент Гавриленко Наталья Айратовна

**Ведущая организация:** Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится «17» ноября 2011 г. в 14.00\_час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)52-98-95

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан «14» октября 2011г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.267.06, кандидат химических наук, доцент



Г.И. Изаак

**Актуальность исследования.** Исследования в области молекулярной спектроскопии и люминесценции получили новый импульс в связи с развитием работ по оптической химической сенсорике, под которой понимается совокупность оптических методов определения микроколичеств различных соединений (аналитов) с использованием электронных спектров поглощения и люминесценции. Оптические методы основаны на регистрации изменения спектров молекул хромофоров при межмолекулярном взаимодействии (ММВ) с молекулами аналитов. Молекулы люминофоров, которые могут быть использованы для создания сенсорных сред, должны удовлетворять ряду требований, важнейшим из которых является четкий оптический отклик на присутствие посторонних молекул или ионов, заключающийся в существенном изменении спектрально-люминесцентных свойств в зависимости от их окружения. Все выбранные для исследования соединения из-за наличия в их структуре гетероатомов могут удовлетворять этому требованию.

Перспективной матрицей для иммобилизации молекул люминофоров являются тонкие пленки, полученные золь-гель методом из тетраэтоксисилана (ТЭОС) или его аналогов.

Для выявления механизмов оптического отклика хромофоров на воздействие молекул аналитов необходимо проведение спектральных исследований не только в пленках, но и в растворах различных растворителей, а также использование совокупности характеристик квантово-химического расчета (энергии и молекулярная природа возбужденных состояний, основные каналы распада возбужденных состояний, дипольные моменты, распределение электронной плотности по атомам, фрагментам молекулы и т.д.).

Таким образом, исследование влияния межмолекулярных взаимодействий, обусловленных как самой матрицей, так и воздействием каких-либо внешних молекул – аналитов (кислород, аммиак, пары органических растворителей и т.д) на спектрально-люминесцентные свойства люминофоров, является актуальным, будучи первым и необходимым шагом при создании оптических сенсоров.

**Цель работы.** Комплексное (экспериментальное и теоретическое) исследование влияния межмолекулярных взаимодействий на фотопроцессы в молекулах акридина и его замещенных, нильского красного и трех кумаринов в растворах и золь-гель пленках. Исследование флуоресцентных откликов полученных пленок на аммиак.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- экспериментальное исследование электронных спектров поглощения и флуоресценции выбранных соединений и их протолитических форм в растворах;
- квантово-химические исследования фотопроцессов в выбранных соединениях и их протолитических формах;
- изучение влияния межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства молекул в золь-гель пленках и выбор красителей для исследования флуоресцентных откликов на аммиак;
- исследование флуоресцентных откликов золь-гель пленок, допированных выбранными органическими соединениями на воздействие аммиака. Выявление механизмов флуоресцентных откликов молекул в пленках.

## **Научная новизна работы**

В работе впервые комплексно (экспериментально и теоретически) исследованы соединения нового класса кумаринов - гидроксиминокумарины: 3-пиридил-7-гидрокси-2-иминокумарин (3-ПИК), 3-(2-метилтиазолил)-7-гидрокси-2-иминокумарин (3-МТИК) и 3-пиридил-7-гидроксикумарин (К11), а также их все возможные протолитические формы. В результате квантово-химического исследования молекул акридинового ряда и нильского красного получена новая информация о константах скоростей фотофизических процессов из электронно-возбужденных состояний и влиянии протонирования на фотофизику этих молекул.

Изучено влияние ММВ на спектрально-люминесцентные свойства исследуемых соединений в тонких золь-гель пленках. Показано, что нильский красный в золь-гель пленках находится в димерной форме. Обнаружено, что флуоресценция кумаринов при возбуждении в полосу поглощения нейтральных молекул в пленке принадлежит их протолитическим формам.

Впервые исследованы сенсорные свойства золь-гель пленок с акридином и кумаринами на аммиак. Дана интерпретация наблюдаемых флуоресцентных откликов этих соединений.

## **Практическая значимость работы**

Полученные знания о спектрально-люминесцентных свойствах органических соединений разных классов в растворах и пленках дают возможность прогнозировать молекулярные структуры с заранее заданными свойствами.

В результате проведенных исследований флуоресцентных откликов выявлена перспективность использования золь-гель пленок, допированных акридином и 3-МТИК в качестве сред оптических химических сенсоров на аммиак.

## **На защиту выносятся следующие положения:**

1) Флуоресценция низкой интенсивности в области 662-664 нм, наблюдаемая в золь-гель пленках с нильским красным, принадлежит его ассоциированной форме, образованной под влиянием остаточного содержания воды в пленках.

2) Флуоресценция золь-гель пленок с кумаринами 3-ПИК и К11 при возбуждении в полосу поглощения нейтральных молекул (360 нм) принадлежит анионной и цвиттерионной формам кумаринов, а с 3-МТИК – излучению анионной формы. Образование анионных форм обусловлено диссоциацией нейтральных молекул кумаринов по ОН группе под действием воды в  $S_1$  состоянии. Цвиттерионная составляющая флуоресценции формируется в результате прямого возбуждения цвиттерионов.

3) Отклик акридина в золь-гель пленках на аммиак, заключающийся в падении интенсивности флуоресценции его протонированной формы, возникает за счет большей основности аммиака по сравнению с нейтральной молекулой акридина в  $S_0$  состоянии. Остаточная флуоресценция протонированной формы в пленках при высоких концентрациях аммиака обусловлена протонированием акридина в  $S_1$  состоянии протонами ОН групп поверхности силикатной матрицы.

4) Флуоресцентный отклик 3-МТИК в золь-гель пленках на воздействие аммиака обусловлен падением квантового выхода флуоресценции аниона, образованного  $S_1$  состоянии, в присутствии иона аммония как противоиона.

## **Вклад автора**

Основные результаты диссертационной работы получены лично автором, либо при его участии: проведены теоретические (квантово-химические) и экспериментальные исследования фотоники выбранных молекул для создания молекулярных сенсоров, а также проведен анализ и интерпретация полученных результатов.

Разработка газовой кюветы для исследования сенсорной способности изученных молекул с помощью устройства формирования газовой смеси (УФГС-4) выполнена к. ф. – м. н., доцентом Тельминовым Е.Н.

Технология изготовления полимерных пленок допированных сенсорными молекулами освоена совместно с н.с. Солодовой Т.А.

Квантово-химических исследования изученных молекул проведены с использованием разработанного профессором Артюховым В.Я. оригинального пакета квантово-химических программ. Интерпретация некоторых результатов этих исследований проведена совместно с Артюховым В.Я.

Постановка задачи и обсуждение результатов проведено совместно с научным руководителем – к. ф. – м. н. Самсоновой Л. Г.

## **Апробация результатов исследований**

Результаты диссертации доложены на следующих конференциях: VI Региональная школа – семинар молодых ученых "Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития" (Томск, 2005); VI и X Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, 2005, 2009); XIII симпозиум по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул (Санкт-Петербург, 2006); Международный симпозиум "Молекулярная фотоника" (Санкт-Петербург, 2006, 2009); VI Международная конференция "Электронные процессы в органических материалах" (Украина, Гурзуф, 2006); XVIII International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (Ukraine, Crimea, Beregove, 2007); XX Симпозиум "Современная химическая физика" (Туапсе, 2008); Международный симпозиум "Нанопотоника" (Украина, Ужгород, 2008); V Всероссийская конференция молодых ученых "Физика и химия высокоэнергетических систем" (Томск, 2009); IX, X International Conference "Atomic and Molecular Pulsed Lasers" (Toms, 2009, 2011); Всероссийская конференция "Фотоника органических и гибридных наноструктур" (Черноголовка, 2011).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых российских журналах, 10 - тезисов докладов международных и региональных конференций.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключений, выводов, списка цитируемых источников. Объем диссертации составляет 155 страницы, в том числе 67 рисунков, 15 таблиц и 112 наименований литературных источников.

## Основное содержание диссертационной работы Методика исследований

В работе использовался комплексный подход, сочетающий в себе экспериментальные и теоретические методы.

Спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре CM2203 (ЗАО "SOLAR" Беларусь). Для изучения кислотно-основных равновесий и получения различных протолитических форм исследуемых соединений в этанольных растворах использовались добавки кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и щелочей ( $\text{NaOH}$ ) в различных концентрациях. Квантовые выходы флуоресценции экспериментально определялись по стандартной методике [1] сравнения с эталоном.

Квантово-химические исследования соединений, а также их протолитических форм проведены с использованием оригинального пакета квантово-химических программ на основе метода ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) со специальной спектроскопической параметризацией [2].

Для синтеза пленок использовался золь-гель метод на основе кислотного гидролиза тетраэтоксисилана. Пленки формировались из полученных зольей методом центрифугирования на стеклянных подложках. Молекулы исследуемых соединений вводились в готовый золь из их этанольных растворов, либо непосредственно растворением навески красителя в золе.

Исследование флуоресцентных откликов пленок проведено с помощью газовой установки, основными элементами которой является устройство формирования потока газовой смеси (УФПГС-4) и газовая кювета с исследуемым образцом, встроенная в кюветное отделение спектрофлуориметра CM2203. Принцип работы УФПГС-4 заключается в создании потоков исходных газов с заданным объемным расходом и их перемешивании до однородного по составу потока газовой смеси. В качестве газа разбавителя использовался аргон.

**Во введении** обсуждается актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, защищаемые научные положения, отмечается личный вклад автора, связь с плановыми работами, апробация работы и достоверность полученных результатов.

**Первая глава** – литературный обзор носит обзорно-аналитический характер. В *параграфе 1.1* обсуждаются общие закономерности фотопроцессов, идущих после поглощения фотона и их связь со спектрально-люминесцентными свойствами молекул. В *параграфе 1.2* дается краткое описание квантово-химического метода ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией и подхода к расчету констант скорости фотофизических процессов в рамках данного метода. В *параграфе 1.3* приводятся литературные данные о ММВ и их влиянии на спектрально-люминесцентные свойства молекул. Обсуждаются применения спектроскопических эффектов, вызванных ММВ, в молекулярной сенсорике. В *параграфе 1.4* приводятся сведения по оптическим химическим сенсорам, их классификация, принципы действия, перспективные материалы для изготовления матриц сенсоров и способы иммобилизации красителей в них. Рассматриваются основные области применения оптических химических сенсоров (определение: pH различных сред, газов, ионов, органических растворителей).

**Во второй главе** приведены экспериментальные и теоретические исследования фотофизики молекул выбранных соединений и их протолитических форм в растворах.

В параграфе 2.2 приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований ряда акридиновых соединений: акридина, 9-амиоакридина (9-АА), 2,7-диметил-9-дитолиламиноакридина (9-ДТАА) (рисунок 1) в растворах.

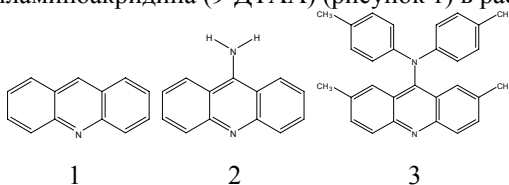


Рисунок 1 – Структурные формулы молекул акридина (1), 9-АА (2), 9-ДТАА (3)

Спектрально-люминесцентные свойства акридинов исследованы в различных растворителях (таблица 1). Для исследуемых молекул характерна сильная зависимость квантового выхода флуоресценции от полярности растворителя.

Таблица 1 – Спектрально-люминесцентные характеристики акридиновых красителей в различных растворителях

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{пг}}$ , нм	$\lambda_{\text{вб}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$\Phi_{\text{фл}}$	$\Delta\nu_{\text{ст}}$ , $\text{см}^{-1}$ (нм)
акридин	Этанол	352	352	415	0,03	4300 (63)
	Этилацетат	352	352	не фл	-	-
	циклогексан	354	352	не фл	-	-
ПФ акридина	Этанол	400	352	479	0,27	4100 (79)
9-АА	Этанол	400	400	457	0,61	3120 (57)
	Этилацетат	400	400	463	0,18	3400 (63)
	циклогексан	400	400	434	0,3	3500 (34)
ПФ 9-АА	Этанол	400	400	457	-	3120 (57)
9-ДТАА	Этанол	460	460	650	0,01	6380 (190)
	Этилацетат	450	440	577	0,14	4890 (127)
	$\text{CCl}_4$	454	436	517	0,36	2680 (63)
ПФ 9-ДТАА	Этанол	540	540	не фл	$\sim 0$	-

$\lambda_{\text{пг}}$  – максимум полосы поглощения,  $\lambda_{\text{вб}}$  – длина волны возбуждения,  $\lambda_{\text{фл}}$  – максимум полосы флуоресценции,  $\Delta\nu_{\text{ст}}$  – Стоксов сдвиг

Наличие атома азота в акридиновом цикле делает возможным образование протонированных форм в кислых средах. Для изучения спектрально-люминесцентных свойств протонированных форм использовались их этанольные растворы при концентрации  $10^{-5}$  М с добавками соляной кислоты.

Исследования показали, что протонирование ведет к разгоранию флуоресценции акридина. Уже при концентрации соляной кислоты  $10^{-5}$  М в растворе наблюдается интенсивная флуоресценция в области 480 нм (рисунок 2), принадлежащая протонированной форме ( $\Phi_{\text{фл}}=0,27$ ). В случае с 9-АА протонирование не приводит к

заметному изменению, как спектров поглощения, так и флуоресценции, что говорит о близких спектрально-люминесцентных свойствах нейтральной и протонированной форм этого соединения. Протонированная форма молекулы 9-ДТАА не флуоресцирует.

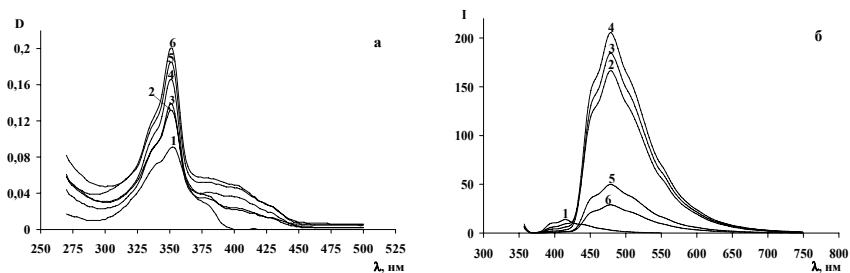


Рисунок 2 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) акридина в этаноле с концентрацией HCl: 1 – 0, 2 –  $10^{-5}$ , 3 –  $10^{-4}$ , 4 –  $10^{-3}$ , 5 –  $10^{-2}$ , 6 –  $10^{-1}$  М

Проведенные квантово-химические расчеты для нейтральных молекул акридинового ряда (таблица 2), показали, что в молекуле акридина основным каналом распада  $S_1$ -состояния является интеркомбинационная  $S_1 \rightarrow T_3$  конверсия ( $k_{ST} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ). Как следствие, теоретически рассчитанный квантовый выход флуоресценции акридина мал и равен  $\sim 10^{-4}$ . Поэтому в отсутствии специфических взаимодействий в инертных, малополярных растворителях молекула акридина не должна флуоресцировать, что и наблюдается экспериментально.

Таблица 2 – Данные квантово-химического расчета акридиновых красителей

Соединение	Состояние, (орбитальная природа)	Энергия, $\text{см}^{-1}$ (длина волны $S_0-S_n$ перехода, нм) (*)-эксперимент	Сила осциллятора	$\Phi_{\text{расч}}$ ( $\Phi_{\text{эксп}}$ )
акридин	$S_1(\pi\pi^*)$	28861 (346) (354)*	0,24	$10^{-4}$ ( $\sim 0$ )
	$S_2(\pi\pi^*)$	28966 (345)	0,005	
	$S_3(\pi\pi^*)$	29294 (341)	0,075	
9-АА	$S_1(\pi\pi^*)$	26469 (378) (400)*	0,3	0,44 (0,61)
	$S_2(\pi\pi^*)$	29479 (339)	0,004	
	$S_3(\pi\pi^*)$	29597 (338)	0,0047	
9-ДТАА	$S_1(\pi\pi^*)$	22733 (440) (454)*	0,01	0,54 (0,36)
	$S_2(\pi\pi^*)$	27443 (364)	0,31	
	$S_3(\pi\pi^*)$	28597 (350)	0,084	

Аминогруппа, являясь электронодонорным заместителем, понижает энергию  $S_1(\pi\pi^*)$  состояния 9-АА и увеличивает энергию  $T_3(\pi\pi)$  состояния, тем самым увеличивая энергетическую щель между ними по сравнению с молекулой акридина. Дезактивация  $S_1$  состояния со сравнимыми константами скорости идет по радиационному каналу ( $k_r = 1,5 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ) и интересистемной конверсии ( $k_{ST} = 1,9 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ). Теоретически рассчитанный квантовый выход флуоресценции аминокридина оказался равен 0,44, что близко к экспериментальному значению в циклогексановом растворе.



В молекуле 9-ДТАА дезактивация  $S_1$  состояния почти с равной вероятностью идет по трем каналам: радиационному ( $k_r = 3,7 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ), внутренней конверсии ( $k_{ic} = 3,7 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ) и интеркомбинационной конверсии ( $k_{ST} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ). В итоге, рассчитанный квантовый выход флуоресценции 9-ДТАА составляет 0,54 (экспериментальное значение  $\phi = 0,36$ ).

Проведенные квантово-химические исследования для протонированных форм молекул акридинового ряда показали, что протонирование идет по азоту акридинового цикла и приводит к понижению энергии  $S_1$  состояния по сравнению с нейтральными формами и исчезновению близко расположенных состояний  $\pi\pi^*$ -природы. Эти изменения ведут к активации флуоресценции у протонированной формы акридина. У протонированной формы 9-ДТАА, наоборот, происходит тушение флуоресценции, практически до ее полного исчезновения.

В параграфе 2.3 приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований молекулы нильского красного (НК) (рисунок 3) в растворах.

Спектрально-люминесцентные свойства НК изучены в различных растворителях. Полученные данные говорят о ярко выраженных сольватохромоных свойствах НК, что согласуется с результатами других авторов [3, 4]. Сольватохромоизм НК связан с большими значениями дипольного момента в  $S_0$  и  $S_1$  состояниях, значения которых, вычисленные по методике [3], равны соответственно 8,2 D и 13,5 D.

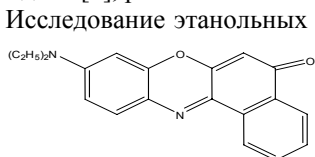


Рисунок 3 – Структурная формула нильского красного

Исследование этанольных растворов НК с добавками серной кислоты показало, что при концентрации кислоты 0,5 M практически все молекулы переходят в протонированную форму. Протонирование НК приводит к резкому уменьшению квантового выхода флуоресценции с 55-100 % (в разных растворителях) до 4 %.

Исследовано влияние воды на спектрально-люминесцентные свойства НК. Показано, что в бинарной смеси этанол – вода НК, являясь гидрофобным красителем, образует ассоциированную форму. При содержании воды ~ 60% НК, вероятно, находится в форме димера, максимум поглощения которого смещен по отношению к мономерной форме в длинноволновую область (рисунок 4), что в свою очередь говорит о его плоской геометрической структуре [5, 6].

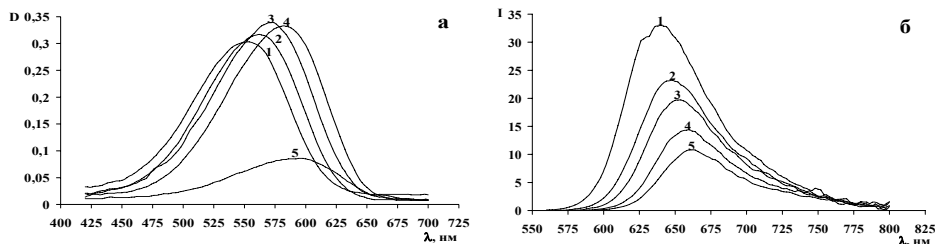


Рисунок 4 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) НК в смеси этанол-вода при содержании воды: 1-0 %, 2-20 %, 3-40 %, 4-60 %, 5-80 % (для б-70 %)

Димер, образованный в бинарной смеси этанол – вода, обладает более низкой флуоресцирующей способностью, чем мономер НК.

Для изучения склонности к образованию ассоциатов при увеличении концентрации в растворителях, в которых НК хорошо растворим, исследована концентрационная зависимость спектрально-люминесцентных свойств НК в полярном протонном этаноле и в неполярном апротонном гексане. Показано, что вплоть до концентрации  $10^{-3}$  М НК в этих растворителях существует в мономерной форме. Обнаружено, что в гексане при концентрации  $10^{-3}$  М краситель образует эксимер, который хорошо идентифицируется по резко отличному спектру флуоресценции.

Проведены квантово-химические исследования нейтральной молекулы НК и ее протонированной формы.

Результаты исследования говорят о плоской геометрии молекулы НК в  $S_0$  состоянии. Расчет изолированной молекулы НК (что соответствует газовой фазе), показал, что  $S_0 \rightarrow S_1$  электронный переход в НК имеет  $\pi\pi^*$  орбитальную природу с большой силой осциллятора (переход HOMO  $\rightarrow$  LUMO). Рассчитанный квантовый выход флуоресценции составляет 0,05, что говорит о том, что в газовой фазе НК не будет флуоресцировать, это согласуется с данными работы [7]. Причиной отсутствия флуоресценции является сильная интеркомбинационная конверсия (рисунок 5) с флуоресцентного  $S_1$  состояния ( $E = 20300 \text{ см}^{-1}$ ) на близкое ему по энергии триплетное состояние  $T_4$  ( $E = 20700 \text{ см}^{-1}$ )  $\pi\pi^*$  орбитальной природы (n молекулярная орбиталь локализована в основном на атоме карбонильного кислорода). В растворе вследствие межмолекулярных взаимодействий НК с молекулами растворителя происходит увеличение энергии  $T_4$   $\pi\pi^*$  состояния, которое по энергии становится выше чем  $S_1$  состояние и, как следствие, такой переход ( $S_1$ - $T_4$  интерконверсия) становится запрещенным, поэтому в растворах НК обладает флуоресцирующей способностью.

Для выяснения центра протонирования в молекуле НК проведен расчет молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) в основном и электронно-возбужденных состояниях.

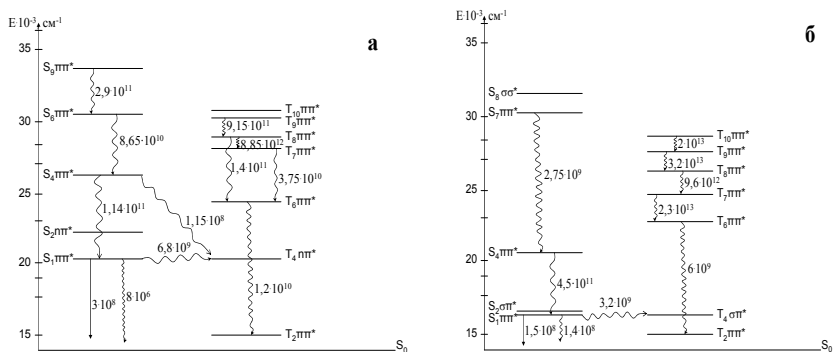


Рисунок 5 – Схемы электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов молекул НК (а) и протонированной формы НК (б)

Основываясь на результатах расчета МЭСП и принимая во внимание процессы сольватации, имеющие место в растворах, сделан вывод о протонировании НК по атому циклического азота, как наиболее доступному центру для взаимодействия с протоном.

Протонирование молекулы НК по циклическому азоту приводит к повышению энергии  $\pi\pi^*$  состояний за счет связывания неподеленной пары электронов атома азота.  $S_1(\pi\pi^*)$  состояние вырождено по энергии с  $T_4(\sigma\pi^*)$  состоянием и имеет большое спин-орбитальное взаимодействие с ним. Поэтому скорость процесса синглет-триплетной конверсии (рисунок 5) ( $k_{ST} = 3,2 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ ) в этом канале на порядок превышает скорость радиационного распада ( $k = 1,5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ ). Как следствие, теоретически рассчитанный квантовый выход флуоресценции протонированной формы НК мал и равен 0,043, что совпадает с экспериментально найденным квантовым выходом флуоресценции (0,04).

В параграфе 2.4 приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований молекул кумаринового ряда (рисунок 6) в растворах.

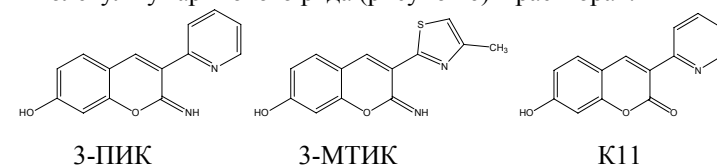


Рисунок 6 – Структурные формулы исследуемых кумаринов

Результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств кумаринов говорят о слабовыраженном сольватохромизме этих молекул. В этанольных растворах кумарины 3-ПИК и 3-МТИК находятся в смеси двух форм: нейтральной и цвиттериона (ЦВ), образованного путем отрыва протона от гидроксильной группы и одновременным протонированием одного из атомов азота в этих молекулах. Спектры поглощения и флуоресценции цвиттерионов смещены в длинноволновую область по отношению к спектрам нейтральных молекул.

Установлено, что помимо цвиттерионных форм исследуемые кумарины также могут существовать в протонированной форме и форме аниона.

Протонированные формы образуются в этанольных растворах при добавлении к ним растворов кислоты (HCl) (рисунок 7).

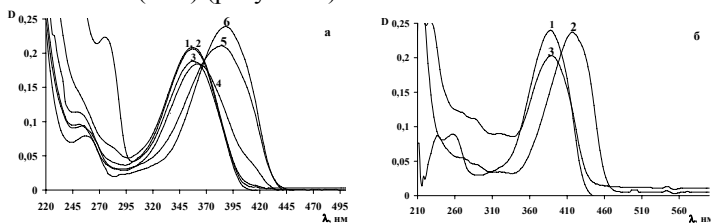


Рисунок 7 - а) Спектры поглощения K11 в этаноле с концентрацией HCl: 1 - 0, 2 -  $10^{-5}$ , 3 -  $10^{-4}$ , 4 -  $10^{-3}$ , 5 -  $10^{-2}$ , 6 -  $10^{-1}$  М, б) Спектры поглощения протонированных форм 3-ПИК(1), 3-МТИК(2) и K11(3) в этаноле  $C=10^{-5}$  М

Подщелачивание этанольных растворов приводит к образованию анионных форм (А) кумаринов (рисунок 8).

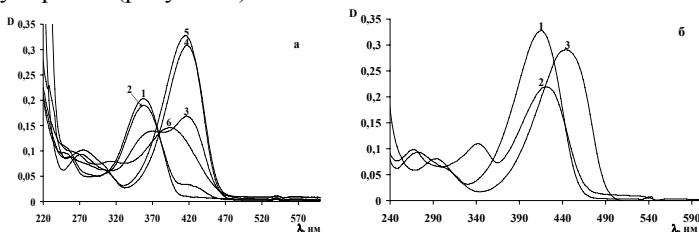


Рисунок 8 - а) Спектры поглощения К11 в этаноле с концентрацией NaOH: 1 - 0, 2 -  $10^{-5}$ , 3 -  $10^{-4}$ , 4 -  $10^{-3}$ , 5 -  $10^{-2}$ , б) Спектры поглощения анионов К11(1), 3-ПИК(2), 3-МТИК(3) в этаноле  $C=10^{-5}$  М

Спектры поглощения анионов исследуемых кумаринов в области от 200 до 500 нм имеют несколько хорошо разрешенных полос, более длинноволновых, чем у протонированных форм.

В этанольных растворах наблюдается достаточно интенсивная флуоресценция протонированных и анионных форм исследуемых соединений, нейтральные формы молекул излучают с квантовым выходом, близким к единице (таблица 3).

Таблица 3 – Спектрально-люминесцентные свойства кумаринов и их протолитических форм в этаноле.

Соединение (формы)	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\epsilon$ , л/моль*см	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$\phi$	$\Delta\nu_{\text{ст}}$ , $\text{см}^{-1}$
3-ПИК	360	15100	422	0,81	4080
3-МТИК	388	21300	460	0,82	4030
К11	358	20700	422	0,92	4230
К 3-ПИК	390	21200	452	0,36	3520
К К11	388	23800	452	0,1	3650
К 3-МТИК	416	21000	468	0,77	2670
А 3-ПИК	420	21900	470	0,35	2620
А К11	418	32800	471	0,68	2740
А 3-МТИК	444	29000	490	0,28	2110
3-ПИК (ЦВ)	462	-	488	-	1150
3-МТИК (ЦВ)	484	-	506	-	900

Проведены квантово-химические исследования нейтральных молекулы кумаринов и их протолитических форм.

Изучена геометрическая структура молекул кумаринов. Результаты исследований свидетельствуют о том, что нейтральные молекулы всех кумаринов, за исключением 3-ПИК, в  $S_0$  состоянии имеют плоскую геометрию. В 3-ПИК пиридиновый заместитель вывернут из плоскости молекулы на угол 47 градусов. Квантово-химические расчеты в такой геометрии молекул хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В молекулах 3-ПИК и 3-МТИК процессы внутренней конверсии между синглетными состояниями приводят к эффективному заселению  $S_1$  состояния  $\pi\pi^*$  орбитальной природы, локализованного на кумариновом остове молекулы (таблица 4). В молекуле 3-ПИК с процессом радиационного распада  $S_1$  состояния конкурирует синглет-триплетная конверсия в канале  $S_1 \rightarrow T_2$  ( $k = 2,9 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ). Теоретически рассчитанный квантовый выход флуоресценции равен 0,64. В молекуле 3-МТИК основным каналом дезактивации  $S_1$  состояния является радиационный канал с константой скорости  $5,2 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ; рассчитанный квантовый выход близок к 1.

Из расчета следует, что первый синглет молекулы К11 имеет  $\pi\pi^*$  природу. Он образован переходом с  $n$  молекулярной орбитали, локализованной на атомах азота и кислорода заместителей, на  $\pi$  молекулярную орбиталь, локализованную на кумариновом остове молекулы. В этом случае молекула не должна излучать, что противоречит эксперименту (таблица 3).

Таблица 4 – Результаты теоретического исследования НФ кумаринов.

Соединение	Состояние	природа	$E, \text{ см}^{-1}$	$f$	$\mu, D$	$\Phi_{\text{расч}}$ ( $\Phi_{\text{эксп}}$ )
3 – ПИК	$S_1$	$\pi\pi^*$	28963	0,86	3,55	0,64 (0,81)
	$S_2$	$\pi\pi^*$	32285	0,094	2,49	
	$S_3$	$\pi\pi^*$	34000	0,0088	2,91	
3 – МТИК	$S_1$	$\pi\pi^*$	26646	1,03	1,2	1 (0,82)
	$S_2$	$\pi\pi^*$	31589	0,044	0,75	
	$S_3$	$\pi\sigma^*$	34265	0,00078	1,62	
К11	$S_1$	$\pi\pi^*$	27881	0,00012	3,30	- (0,92)
	$S_2$	$\pi\pi^*$	28591	0,98	5,82	
	$S_3$	$\pi\pi^*$	31981	0,0060	2,32	

Так как энергетическая щель между первым  $\pi\pi^*$  и вторым  $\pi\pi^*$  синглетными состояниями мала (около  $710 \text{ см}^{-1}$ ), в растворе вследствие межмолекулярных взаимодействий с молекулами растворителя происходит инверсия этих уровней.

Поскольку молекулы исследуемых кумаринов К11, 3-ПИК и 3-МТИК имеют по два протонноакцепторных центра, то важной задачей было выяснить, по какому из гетероатомов в действительности идет протонирование. Исследования, проведенные методом МЭСП, показали, что в молекулах кумаринов 3-ПИК и 3-МТИК протонирование наиболее вероятно по азоту иминогруппы, а в случае К11 по кислороду карбонильной группы.

На основании квантово-химического исследования геометрического строения протонированных форм (ПФ) выявлено, что у 3-ПИК пиридиновое кольцо выходит из плоскости молекулы на угол  $54^\circ$ ; у 3-МТИК тиозольный цикл выходит из плоскости на угол  $62^\circ$ . ПФ К11 имеет плоское строение.

Проведенные расчеты ПФ показывают, что протонирование понижает энергии электронно-возбужденных состояний по сравнению с нейтральными формами исследуемых кумаринов. Также за счет вовлечения в образующуюся связь между протоном и  $n$  атомной орбиталью неподеленной пары электронов гетероатома происходит исчезновение низко лежащих состояний  $\pi\pi^*$  орбитальной природы. В

этом случае квантовые выходы флуоресценции, найденные по рассчитанным константам скоростей фотофизических процессов, для протонированных молекул 3-ПИК и К11 близки к единице. У протонированной формы 3-МТИК рассчитанный квантовый выход флуоресценции равен 0,72, что хорошо согласуется с его экспериментальным значением.

В результате исследования геометрии анионных форм кумаринов было найдено, что при переходе от нейтральной формы к ее аниону геометрическая структура молекулы не изменяется. Главными каналами распада  $S_1$  состояний анионов являются флуоресценция и синглет-триплетная конверсия. Рассчитанные квантовые выходы флуоресценции анионов согласуются с их экспериментальными значениями.

**Третья глава** посвящена изучению спектрально-люминесцентных свойств выбранных соединений в тонких пленках. Исследуется влияние среды матрицы на спектральное поведение молекул.

В параграфе 3.2 приведены исследования спектрально-люминесцентных свойств акридина в золь-гель пленках.

Показано, что акридин в пленках находится в протонированной форме, о чем свидетельствуют спектры поглощения и флуоресценции (рисунок 9), которые как по положению, так и по форме совпадают со спектрами протонированной формы в этанольных растворах.

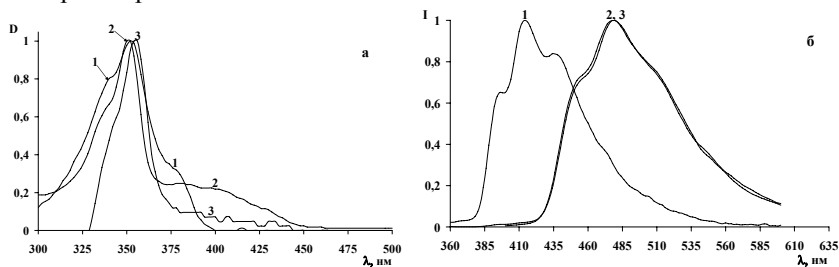


Рисунок 9 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) акридина: в этаноле (1), этаноле + HCl (2), золь-гель пленках (3)

В параграфе 3.3 приведены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств молекулы НК в золях, золь-гель пленках, а также в пленках на основе метилцеллюлозы и POSS – полимеров.

Проведено исследование НК в золях (полученных кислотным гидролизом ТЭОС) из которых формировались пленки. Показано, что в золях спектры поглощения и флуоресценции НК смещены относительно спектров этанольных растворов в длинноволновую область на 10 нм. Батохромный сдвиг, возможно, связан с частичной ассоциацией (димеризацией) молекул НК из-за содержащейся в золях воды. Увеличение концентрации НК приводит к дальнейшему сдвигу спектров флуоресценции в длинноволновую область с максимумом на 662 нм, которая принадлежит, вероятно, димеру НК. При этом происходит уширение спектров возбуждения флуоресценции, более выраженное в коротковолновой области, что также свидетельствует о частичной димеризации НК и о том, что

спектр поглощения димера имеет, вероятно, две полосы, одна из которых лежит в более коротковолновой, а другая в более длинноволновой областях, чем основная полоса мономерной формы. Двухполосность спектра поглощения димера НК в золе говорит о его неплоской структуре [5, 6].

Исследование золь-гель пленок с НК показало, что длинноволновый максимум поглощения красителя смещен на 30 нм в длинноволновую область по отношению к спектрам соответствующих зольей. НК в пленках имеет флуоресценцию очень низкой интенсивности.

Этот факт объясняется тем, что в момент формирования пленки методом центрифугирования происходит интенсивное испарение легко летучих компонентов (этанола, HCl) из золя, и сформированная ксерогельная пленка содержит воду в процентном отношении гораздо большем, чем исходный золь. НК, таким образом, в пленках находится практически только в ассоциированной форме.

Вывод о гораздо большем процентном содержании воды в пленках по сравнению с исходными золями и об ассоциации НК подтверждается практически полным совпадением спектров поглощения и флуоресценции красителя в пленках с аналогичными спектрами ассоциированной формы НК в водно-этанольной смеси при высоком содержании воды (рисунок 10).

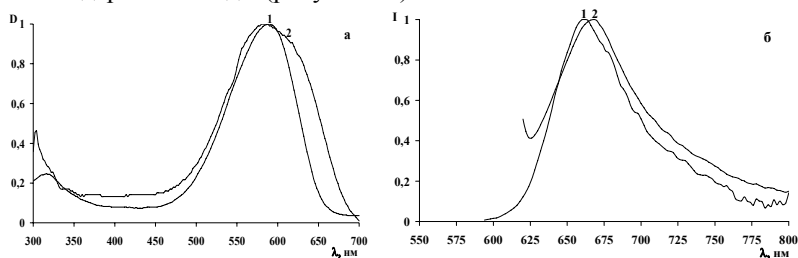


Рисунок 10 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) НК: в водно-этанольной смеси, 70% воды (1) и золь-гель пленках (2)

Процессом ассоциации объясняется низкая интенсивность флуоресценции НК в золь-гель пленках.

Помимо пленок, полученных золь-гель методом, спектрально-люминесцентные свойства НК изучены в пленках на основе метилцеллюлозы (МЦ) и модифицированных метакриловых полимеров, содержащих в структуре пришитую неорганическую компоненту – полиэдральный силсесквиоксан (POSS). Исследования показали, что НК в пленках на основе этих полимеров имеет флуоресценцию высокой интенсивности, соответствующую излучению мономерной формы НК в растворителях. Это говорит о том, что в таких пленках краситель не склонен к ассоциации. В пленках на основе метилцеллюлозы спектры флуоресценции по положению близки к максимуму излучения НК в этаноле, что может свидетельствовать об образовании водородных связей между молекулами красителя и не протетилированными ОН группами МЦ.

В параграфе 3.4 приведены исследования спектрально-люминесцентных свойств молекул кумаринового ряда в золях и золь-гель пленках.

Исследование показало, что в золях кумарины находятся в протонированной форме из-за присутствия кислоты (HCl), добавленной для гидролиза ТЭОС. Спектры поглощения и флуоресценции кумаринов в золях практически совпадают с таковыми для протонированных форм соединений в этаноле.

При исследовании золь-гель пленок было установлено сильное изменение спектрально-люминесцентных свойств кумаринов по сравнению с их этанольными растворами и золями, из которых готовились эти пленки (рисунок 11).

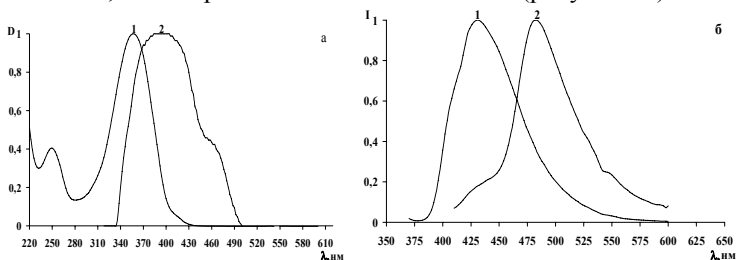


Рисунок 11 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) К11 в этаноле (1) и в золь-гель пленке (2). Концентрация К11 в растворе и пленке  $10^{-3}$  М

В пленке у 3-ПИК и К11 происходит уширение и сдвиг полосы поглощения, наблюдается появление плеча в области 440 нм, принадлежащего цвиттериону (рисунок 11а, кр 2). Поглощение 3-МТИК имеет более узкую полосу с максимумом в области 380 – 390 нм. Флуоресценция 3-ПИК и К11 смещена относительно излучения в этаноле на 50 нм и имеет плечо в области 430 нм (принадлежащий НФ), флуоресценция 3-МТИК также смещена относительно этанола на 30 нм в красную область.

Столь сильное изменение спектрально-люминесцентных свойств кумаринов свидетельствует о существенном изменении сольватного окружения исследуемых молекул в полученных пленках. Как и в случае с НК это связано с испарением легко летучих компонент золь (этанола, HCl) в момент формирования пленки. В результате, сформированная пленка практически не имеет свободной кислоты и содержит воду в процентном отношении гораздо большем, чем исходный золь.

Для понимания фотофизических процессов, происходящих в кумаринах в золь-гель пленках, проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств соединений в водно-этанольных смесях с различным содержанием воды.

Показано, что увеличение содержания воды в растворе приводит к падению интенсивности поглощения цвиттерионных форм кумаринов, связанному с переходом последних под действием воды в анионы, что подтверждается ростом интенсивности флуоресценции при возбуждении в полосы поглощения анионных форм.

С увеличением содержания воды происходит падение интенсивности флуоресценции нейтральных форм (при возбуждении в полосы НФ) с одновременным появлением и ростом новых полос с максимумами на длинах волн 470 нм и 490 нм, соответствующих флуоресценции анионов кумаринов (рисунок 12). Наблюдаемые изменения позволяют утверждать, что кислые свойства



кумаринов в возбужденном  $S_1$  состоянии гораздо выше, чем в основном и флуоресценция при возбуждении в максимум полосы нейтральной формы, принадлежит аниону кумаринов.

Подтверждением выше сказанному являются спектры возбуждения флуоресценции этих смесей, которые явно показывают, что основной вклад в излучение анионов дают нейтральные молекулы кумаринов.

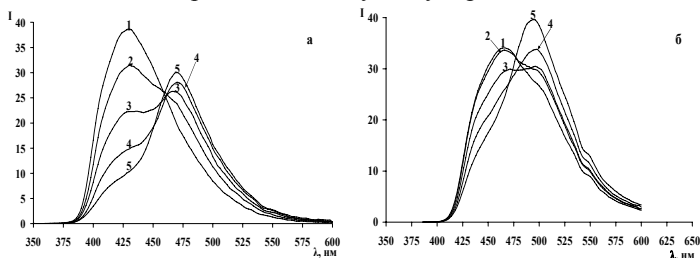


Рисунок 12 – Спектры флуоресценции 3-ПИК, при  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм (а) и 3-МТИК, при  $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм (б) с  $C = 10^{-5}$  М в водно-этанольной смеси с содержанием воды: 0 % (1), 20 % (2), 40 % (3), 60 % (4), 90 % (5)

В наблюдаемую флуоресценцию 3-ПИК и К11 в пленках (при возбуждении в полосы нейтральных форм кумаринов на 360 нм), имеющую максимум на 480 нм (а не на 470 нм, как у анионов) помимо анионных форм вносят вклад цвиттерионы кумаринов при их непосредственном возбуждении указанной длинной волны, что, как показали квантово-химические исследования, связано с наличием у цвиттерионных форм в области 360 нм хорошо разрешенной полосы поглощения. Флуоресценция 3-МТИК в пленках с максимумом на 490 нм при возбуждении в полосу поглощения нейтральной формы (380 нм) принадлежит излучению анионной формы кумарина, образованного по механизму, описанному выше.

На основании исследования спектрально-люминесцентных свойств всех соединений в золь-гель пленках для изучения сенсорных свойств на аммиак выбраны акридин и кумарины.

**Четвертая глава** посвящена изучению флуоресцентных откликов исследуемых соединений в пленках. Обсуждаются механизмы формирования флуоресцентных откликов молекул – флуорофоров при взаимодействии с молекулами аналитов.

В параграфе 4.2 представлены флуоресцентные отклики золь-гель пленок с акридином на аммиак. Концентрация аммиака в газовой смеси варьировалась от 0,002 % (равное ПДК) до 10 % (5000 ПДК). Газовая смесь прокачивалась через кювету со скоростью 500 см<sup>3</sup>/мин. Флуоресцентный отклик пленки с акридином на присутствие аммиака регистрировался в режиме динамики флуоресценции при возбуждении в 350 нм (рисунок 13). Реакцией на контакт с парами аммиака является падение интенсивности максимума спектра флуоресценции протонированной формы акридина. Стоит отметить высокую чувствительность синтезированных пленок с акридином на аммиак.

Важным критерием сенсорной способности материала является отклик на ПДК определяемого вещества. Эксперимент показывает, что полученный материал

реагирует на ПДК аммиака падением интенсивности флуоресценции на 6 – 8 %. Отклик же на максимальную концентрацию аммиака, которая в нашем эксперименте составляла 10 % (5000 ПДК), в среднем составлял 55 – 60 %. Проведенные исследования говорят о возможности восстановления интенсивности флуоресценции пленок с акридином до первоначальной после контакта с аммиаком, что видно из рисунка 13 по участкам кривой, на которых производилась продувка кюветы аргоном. Показана возможность многократного использования одного и того же образца без заметной потери чувствительности.

Было установлено, что даже при очень высоких концентрациях аммиака (10%), в пленке наблюдается остаточная флуоресценция протонированной формы.

Для объяснения причин остаточной флуоресценции и для более глубокого понимания процессов формирования отклика протонированной формы проведено детальное исследование изменения спектров при взаимодействии с молекулами аммиака.

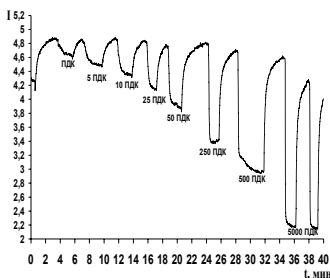


Рисунок 13 – Динамика флуоресценции акридина в золь-гель пленке на содержание аммиака в газовой смеси с аргоном,  $\lambda_{\text{рег}} = 480 \text{ нм}$

насыщения и при концентрациях 500 и 5000 ПДК интенсивность спектров возбуждения флуоресценции перестает изменяться, что говорит о переходе всех молекул в нейтральную форму. Вместе с этим, даже при 5000 ПДК флуоресцирует протонированная форма акридина. Принимая во внимание гораздо большую основность акридина во флуоресцентном состоянии ( $\text{pK}_a=10,56$  [1]), остаточная флуоресценция протонированной формы акридина в пленках, как было установлено, вызвана протонированием акридина во флуоресцентном состоянии кислыми поверхностными ОН группами силикатной матрицы.

В параграфе 4.4 приведены результаты исследований флуоресцентных откликов кумаринов в золь-гель пленках на аммиак. Возбуждение флуоресценции происходило в полосы поглощения нейтральных молекул кумаринов, регистрация осуществлялась на длине волны максимума флуоресценции – 480 и 490 нм для 3 – ПИК, К11 и 3 – МТИК соответственно. Типичные кривые динамики флуоресценции пленок с 3-ПИК и 3-МТИК при действии газовой смеси аргон – аммиак представлены на рисунке 14.

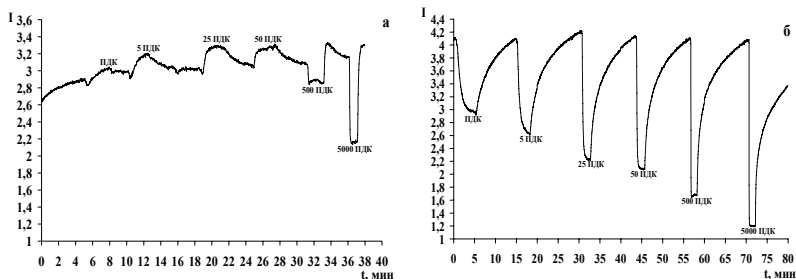


Рисунок 14 – Флуоресцентный отклик (падение интенсивности) 3 - ПИК (а) и 3-МТИК (б) в золь-гель пленках на содержание аммиака в газовой смеси с аргонном

Исследования показывают, что пленки с разными кумаринами дают разный флуоресцентный отклик на присутствие аммиака. У пленок с 3-ПИК и К11 при контакте с аммиаком вплоть до концентрации 500 ПДК наблюдается небольшой рост интенсивности флуоресценции, начиная с 500 ПДК, напротив, происходит падение интенсивности флуоресценции на небольшую величину. Пленки с 3-МТИК показывают четкий отклик на пары аммиака, выраженный в существенном падении интенсивности флуоресценции. Обращает внимание высокая чувствительность пленок с 3-МТИК – даже на ПДК аммиака флуоресцентный отклик составляет порядка 28 %, а на максимальную концентрацию (10 %) он равен 80 %.

Для пленок с кумаринами наблюдается возможность восстановления интенсивности флуоресценции после контакта с аммиаком и возможность многократного использования одного и того же образца без заметной потери чувствительности.

Для объяснения различий во флуоресцентном отклике пленок с 3-ПИК и К11 от 3-МТИК и понимания механизма формирования этих откликов при контакте с аммиаком проведены исследования изменения спектров поглощения, возбуждения флуоресценции и флуоресценции кумаринов от концентрации аммиака.

Проведенные исследования спектрально-люминесцентных свойств пленок с кумаринами показали, что 3-ПИК и К11 находятся в этих пленках сразу в трех формах: нейтральной форме в комплексе с водой, анионной форме и в форме цвиттериона (параграф 3.4). Воздействие аммиака, как было установлено, приводит к образованию комплекса катион аммония – анион кумарина, который можно обнаружить по образованию полосы поглощения, лежащей между полосами нейтральной молекулы и аниона и исчезновению в спектрах полос, принадлежащих перечисленным формам. Исследование спектров поглощения при действии аммиака показало, что наблюдаемый флуоресцентный отклик этих кумаринов напрямую связан с изменением оптической плотности на длине волны возбуждения, которое хорошо описывает ход кривых кинетики флуоресценции.

В пленках с кумарином 3-МТИК при действии аммиака также происходит образование подобного комплекса, но изменение оптической плотности на длине волны возбуждения не наблюдается и, следовательно, этим нельзя объяснить падение интенсивности флуоресценции. Оно, как оказалось, связано с изменением

сольватного окружения атома кислорода в молекуле аниона 3-МТИК, образованного при диссоциации под действием воды нейтральной молекулы кумарина в  $S_1$  состоянии. При воздействии аммиаком и замене иона гидроксония, как противоиона, на ион аммония происходит падение квантового выхода флуоресценции аниона. Данное утверждение было подтверждено теоретически с помощью квантово-химических исследований комплексов с водородной связью анионов кумаринов с ионами гидроксония и аммония (таблица 5).

Таблица 5 – Квантовые выходы флуоресценции комплексов анионов кумаринов с ионами гидроксония и аммония

Кумарин	комплекс	$\phi$
3-ПИК	с гидроксонием	0,85
	с аммонием	0,85
К11	с гидроксонием	0,65
	с аммонием	0,63
3-МТИК	с гидроксонием	0,47
	с аммонием	0,28

Из таблицы видно, что в случае с 3-МТИК такая замена ведет к падению квантового выхода на 40 %.

Также было получено экспериментальное подтверждение сделанного вывода по спектрам флуоресценции аниона 3-МТИК, образованного в  $S_1$  состоянии при диссоциации кумарина в водно-

этанольной смеси и аниона, полученного при добавлении к этанольному раствору аммиачной воды. Интенсивность излучения аниона полученного первым способом была выше, чем у аниона образованного вторым способом.

### Выводы

1. В этанольных растворах при добавлении кислоты НК образует протонированную форму. Установлено, что протонирование в молекуле идет по циклическому атому азота. Слабая флуоресценция протонированной формы НК (квантовый выход  $\sim 4\%$ ) обусловлена высокой скоростью интеркомбинационной  $S_1$ - $T_4$  конверсии. В бинарных смесях этанол – вода НК образует ассоциированную форму, интенсивность флуоресценции которой ниже, чем у мономера.

2. В зависимости от pH раствора исследованные кумарины находятся в различных протолитических формах: нейтральной форме, протонированной форме, аниона, цвиттериона. Протонирование кумаринов наиболее вероятно по атому азота иминогруппы и по атому кислорода карбонильной группы.

3. Акридин, введенный в реакционную смесь на стадии золь-гель синтеза, в пленках находится в протонированной форме.

4. НК в золях наряду с мономерной формой из-за присутствия воды образует ассоциированную форму. В золь-гель пленках НК находится практически только в ассоциированной форме слабо излучающей в области 662 - 664 нм.

5. Кумарины в золях находятся в протонированной форме. В золь-гель пленках 3-ПИК и К11 образуют три формы: анион, цвиттерион и комплекс нейтральной формы с водой; 3-МТИК находится в нейтральной форме. Флуоресценция пленок с кумаринами 3-ПИК и К11 (при возбуждении в полосу поглощения нейтральной формы) принадлежит анионной и цвиттерионной формам. Анионная форма образуется в  $S_1$  состоянии посредством переноса протона от гидроксигруппы кумарина на молекулу воды. Цвиттерионная составляющая флуоресценции

возникает при непосредственном возбуждении этой формы. Флуоресценция 3-МТИК в пленках принадлежит анионной форме.

6. Показано, что акридин в золь-гель пленках дает флуоресцентный отклик при действии аммиака падением интенсивности флуоресценции протонированной формы. При контакте аммиака переводит молекулу акридина в нейтральную форму, имеющую гораздо меньший квантовый выход флуоресценции. Остаточная флуоресценция протонированной формы после контакта с большими концентрациями аммиака обусловлена протонированием нейтральной формы акридина в  $S_1$  состоянии протонами кислых ОН групп поверхности силикатной матрицы.

7. Падение интенсивности флуоресценции 3-ПИК и К11 в золь-гель пленках при действии аммиака связано с изменением оптической плотности на длине волны возбуждения. Флуоресцентный отклик 3-МТИК связан с изменением сольватного окружения атома кислорода аниона, образованного диссоциацией кумарина в  $S_1$  состоянии, а именно, с заменой иона гидроксония на ион аммония.

### Список цитируемой литературы

1. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. - М.: Мир, 1972. - 510 с.
2. Артюхов В. Я., Галеева А. И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов. Физика. – 1986. – № 11. – С. 96-100.
3. Christina M. Golini, Brian Wesley Williams, and James B. Foresman Further Solvatochromic, Thermochromic, and Theoretical Studies on Nile Red // Journal of Fluorescence. – 1998. - V. 8. – №4. – P. 395-404.
4. Dias L.C., Custodio J.R., Pessine F.B.T. Investigation of the Nile Red Spectra by Semi-empirical Calculations and Spectrophotometric Measurements // International Journal of Quantum Chemistry. – 2006. – V. 106. – P. 2624-2632.
5. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967. - 616 с.
6. Ибраев Н.Х., Алексеева В.И., Маринина Л.Е., Савина Л.П. Влияние взаимодействия хромофоров на спектрально-люминесцентные свойства димеров оксазиновых красителей // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. - №5. – С. 980-983.
7. Tuck P.O., Mawhinney R.C., Rappon M. An ab initio and TD-DFT study of solvent effect contributions to the electronic spectrum of Nile Red // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – V. 11. – №22. – P. 4471-4480.

### Список основных публикаций по теме диссертации

1. Селиванов Н.И., Самсонова Л.Г., Шаблыкينا О.В., Хиля О.В. Спектрально-люминесцентные свойства протолитических форм 3-пиридил-7-гидрокси-2-иминокумарина // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. - №3. – С. 168-169.
2. Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Гадиров Р.М., Ищенко В.В., Хиля О.В. Экспериментальное и квантово – химическое исследование молекул 3-пиридил-7-гидрокси-2-иминокумарина и 3-(2-метилтиазол)-7-гидрокси-2-иминокумарина // Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48. - №4. – С. 831-837.

3. Артюхов В.Я., Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Плотников В.Г., Сажников В.А., Хлебунов А.А., Майер Г.В., Алфимов М.В. Комплексный подход к исследованию фотоники молекул // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. - №10. – С. 93-107.

4. Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Копылова Т.Н., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Плотников В.Г., Сажников В.А., Хлебунов А.А., Алфимов М.В. Экспериментальное и теоретическое исследование спектрально–люминесцентных свойств ряда акридиновых соединений // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. - №2. – С. 149 – 159.

5. Селиванов Н.И., Самсонова Л.Г., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н. Теоретическое и экспериментальное исследование фотофизики молекулы нильского красного и ее протонированной формы // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. - №5. – С. 85-90.

6. Селиванов Н.И., Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М., Ищенко В.В., Шаблыкينا О.В, Хиля О.В. Экспериментальные и квантово – химические исследования некоторых 7 – гидроксиминокумаринов // Тезисы докладов XIII симпозиума по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул. Россия, Санкт – Петербург. – 2006. – С. 137.

7. Selivanov N.I., Samsonova L.G., Ishchenko V.V., Shablykina O.V., Hilja O.V. Photophysical processes in some iminocoumarine derivatives // Abs. of 6-th international conference «Electronic Processes in Organic Materials». Ukraine, Gurzuf. – 2006. – P. 41 – 42.

8. Селиванов Н.И., Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Плотников В.Г., Сажников В.А., Хлебунов А.А., Алфимов М.В. Спектральные и фотофизические свойства соединений акридинового ряда // Тезисы докладов XX симпозиума «Современная химическая физика». Россия, Туапсе. – 2008. – С. 343 – 344.

9. Селиванов Н.И., Самсонова Л.Г. Исследование спектральных и фотофизических свойств 7-гидроксикумаринов и их протолитических форм // Тезисы докладов международного симпозиума «Нанофотоника». Украина, Ужгород. – 2008. – С. С-36.

10. Селиванов Н.И. Синтез и изучение свойств пленок оксида кремния, допированных акридином и нильским красным - материалов для оптической сенсорики // Материалы V Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Россия, Томск. – 2009. – С. 568 – 571.

11. Селиванов Н.И. Изучение сенсорных свойств SiO<sub>2</sub> пленок, допированных органическими молекулами // Материалы X Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Россия, Томск. – 2009. – С. 188.

12. Samsonova L.G., Selivanov N.I., Kopylova T.N., Artyukhov V.Ya., Solodova T.A. Spectral and luminescent properties of several acridine compounds in solutions and SiO<sub>2</sub>-films // Abs. of International conference «Organic nanophotonics». Russia, St. Petersburg. – 2009. – P. 35.

13. Selivanov N.I., Samsonova L.G., Solodova T.A., Kopylova T.N. Spectral-luminescent properties of several acridine compounds in SiO<sub>2</sub>-films // Abs. of IX

International conference «Atomic and Molecular Pulsed Lasers». Russia, Tomsk. – 2009. – P. 42 – 43.

14. Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Копылова Т.Н. Фотофизика акридина и 7-гидроксиимнокумаринов в растворах и SiO<sub>2</sub>- золь-гель пленках // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур». Россия, Черноголовка. – 2011. – С. 136.

15. Selivanov N.I., Samsonova L.G., Kopylova T.N. Photophysical and sensory properties of organic molecules in solutions and SiO<sub>2</sub>-films // Abs. of X International conference «Atomic and Molecular Pulsed Lasers». Russia, Tomsk. – 2011. – P. 47.