

УДК 535.37+544.522.123

Агрегационно-индуцированная эмиссия в органических наночастицах: свойства и применение (обзор)

*В. М. Гранчак*¹, *Т. В. Сахно*², *И. В. Короткова*³,
*Ю. Э. Сахно*², *С. Я. Кучмий*¹

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: granchakvm@ukr.net

² Полтавский университет экономики и торговли
ул. Коваля, 3, Полтава 36014, Украина. E-mail: sakhno2001@gmail.com

³ Полтавская государственная аграрная академия
ул. Сквороды, 1/3, Полтава 36000, Украина. E-mail: 2irinakorotkova10@gmail.com

Обобщены сведения об агрегационно-индуцированной эмиссии (АИЭ) органических наночастиц. Рассмотрены механизмы возникновения АИЭ в наночастицах с большим разнообразием молекулярной структуры: углеводородах, соединениях, содержащих гетероатомы, металлоорганических комплексах, а также основные факторы, определяющие эффективность люминесценции в твердом состоянии. Обсуждены прикладные аспекты использования АИЭ.

Ключевые слова: агрегационно-индуцированная эмиссия, агрегационно-индуцированная усиленная эмиссия, флуоресцентные органические наночастицы.

В последние десятилетия широко исследуются интенсивно флуоресцирующие наночастицы неорганических полупроводников и металлов, привлекающие большой интерес благодаря ряду их уникальных свойств, обусловленных, в частности, квантово-размерными эффектами [1, 2]. Такие нанообъекты могут использоваться как флуоресцентные биологические метки, активные элементы фотоэлектрических преобразователей и светоизлучающих устройств, оптические датчики и др. [1—5].

Нано- и микрометровые кристаллы органических красителей по сравнению с их неорганическими аналогами предполагают большую вариабельность структуры и физических свойств. Их химическая и фотохимическая стабильность выше, чем у изолированных молекул, они демонстрируют оригинальные оптические и оптоэлектронные свойства и представляют значительный интерес для различных потенциальных применений при создании новых биологических датчиков (зонды, метки) [6], фотокатализаторов [7], органических светоизлучающих устройств, микрорезонаторов [8]. К сожалению, только некоторые из этих объектов излучают силь-

ную флуоресценцию. Фактически большинство органических люминофоров, проявляющих интенсивную флуоресценцию в растворе при низкой концентрации, резко снижают эффективность эмиссии в твердом состоянии. Образование эксимеров, генерация экситонов и миграция энергии возбуждения на примесные центры или поверхностные дефекты в формирующихся твердотельных структурах резко уменьшают эффективность излучения. Однако известен ряд соединений, для которых наблюдается возгорание флуоресценции в твердом состоянии, а не ее тушение. Такие эффекты обнаружены при исследовании кремнийорганических соединений: пента- и тетрафенилсилолов, 1-метил-1,2,3,4,5-пентафенилсилола [9, 10], силолсодержащих полиацетиленов [11], а также производных арилэтилена [12], поли(фениленэтилена) [13], поли(фениленвинилена) [14], 1,4-бис(фенилэтинил)бензола [15], пиразолина [16], 1-циано-транс-1,2-бис(4'-метилбифенил)этилена [17], 2,2'-дигидроксиазина и барбитуровой кислоты [18—20]. Агрегация молекул красителей в растворах или в адсорбированном состоянии также может приводить к существенному изменению их флуоре-

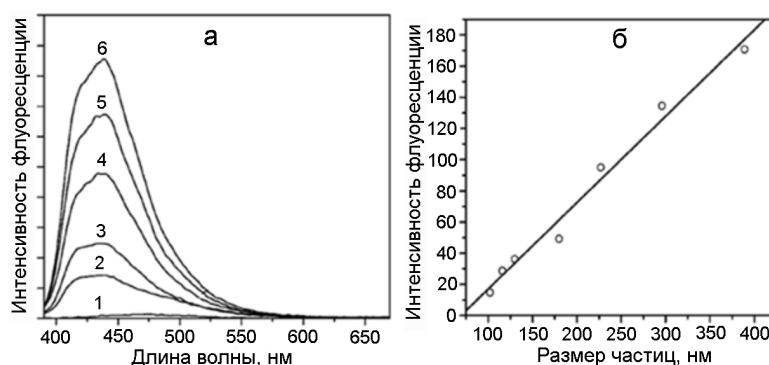


Рис. 1. *a* — Спектры флуоресценции наночастиц **2** в CHCl_3 (**1**) и в смеси $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (1 : 1 по объему) после выдерживания в течение 5 (**2**), 30 (**3**), 60 (**4**), 120 (**5**) и 240 мин (**6**); *б* — зависимость интенсивности флуоресценции наночастиц **2** от их размера. Перепечатано с разрешения [37]. Copyright © 2005, American Chemical Society.

сцентных свойств [21, 22], в том числе к увеличению квантового выхода фосфоресценции [23]. У ковалентно связанных димеров — бисцианиновых красителей с сопряженными хромофорами обнаружен ранее неизвестный эффект — рост квантового выхода флуоресценции при одновременном усилении интеркомбинационной конверсии [24]. Такой парадокс интерпретирован большей вероятностью излучательного перехода по сравнению с безызлучательным при увеличении угла между хромофорами. Рост вероятности заселения триплетных состояний при взаимодействии хромофоров в бисцианинах использован для получения интенсивной флуоресценции в ближней ИК-области спектра за счет термоактивации замедленной люминесценции [25].

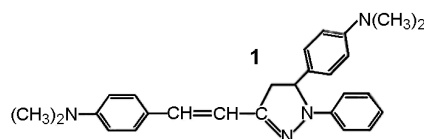
Целью настоящей работы является обобщение имеющихся в литературе сведений о спектрально-люминесцентных свойствах агрегатов и наночастиц органических соединений, названных АИЭ-люминогенами, и возможности использования эффекта агрегационно-индуцированной эмиссии (АИЭ) для практического использования таких светоизлучающих структур.

Размерная зависимость флуоресцентных свойств органических наночастиц

Первые систематические исследования люминесцентных свойств наночастиц перилена и фталоцианина выполнены в работах [26—29], в которых установлено, что флуоресцентные характеристики таких объектов существенно зависят от размера наночастиц. Так, в спектрах эмиссии кристаллов перилена размером от 93 до 211 нм обнаружены три типа полос [26, 28], идентифицированные как мономерная люминесценция ($\lambda_{\text{фл}} = 440$ нм), F-экситонная эмиссия ($\lambda_{\text{фл}} = 480$ нм) и испускание S-экситона ($\lambda_{\text{фл}} = 560$ нм) (где F — свободный экситон (free exciton); S — автолокализованный экситон (self-trapped exciton)). Для кристаллов размером 50 нм максимум полосы F-экситонной эмиссии расположен около 470 нм, а

для частиц величиной 200 нм — при 482 нм [27]. Кроме того, при уменьшении размера кристаллов наблюдается увеличение интенсивности F-экситонного излучения по сравнению с интенсивностью S-экситонной эмиссии.

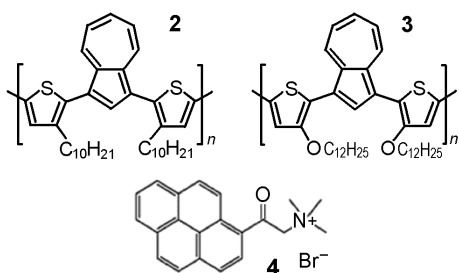
Спектрально-люминесцентные свойства 1-фенил-3-((диметиламино)стирил)-5-((диметиламино)фенил)-2-пиразолина (**1**) также зависят от размера его наночастиц. Так, при их увеличении от 20 до 310 нм в спектре поглощения возникает полоса переноса за-



ряда (ПЗ), которая при этом претерпевает bathochromный сдвиг от 438 до 455 нм [17]. В спектре излучения истинного этанольного раствора **1** наблюдается полоса с максимумом при $\lambda_{\text{фл}} = 450$ нм, однако в присутствии наночастиц соединения **1** возникают полосы эмиссии с максимумами при $\lambda_{\text{фл}} = 500, 535$ и 463 нм, причем интенсивность последней постепенно уменьшается с увеличением размера наночастиц. Перераспределение интенсивности излучения из состояния S_1 в состояние с ПЗ с ростом размера наночастиц указывает на то, что эти состояния конкурируют между собой [30—36].

Сильную зависимость интенсивности поглощения и значительное усиление излучения при увеличении размера частиц наблюдали для монодисперсных конъюгированных полимерных наночастиц поли{1,3-бис[2-(3-*n*-децилтиенил)]азулена} (**2**) (рис. 1) и поли{1,3-бис[2-(3-*n*-додексоксиценил)]азулена} (**3**) [37].

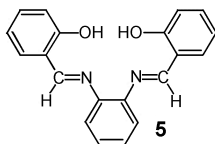
Изучение наноагрегатов триметил-(2-оксо-2-пирен-1-ил-этил)аммоний бромида (**4**) в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии добавок воды показало, что их флуоресцентные свойства зависят не только от



концентрации красителя, но и от размера его наночастиц, полученных методом пересадки, т. е. при введении водного раствора **4** в ТГФ. В спектрах разбавленных растворов **4** наблюдались полосы флуоресценции с максимумами при $\lambda_{\text{фл}} = 390, 412$ и 433 нм, которые при увеличении концентрации красителя смещались в длинноволновую область и сливались в одну широкую полосу при $\lambda_{\text{фл}} = 469$ нм. Наблюдающиеся спектральные изменения связывают с формированием наночастиц **4** и изменением их размера при увеличении концентрации красителя. Кроме того, положение полос флуоресценции и размер образующихся наночастиц **4** зависят от соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{ТГФ}$ в их смеси. Так, с увеличением содержания воды максимум флуоресценции смещается от $\lambda_{\text{фл}} = 433$ до 448 нм, а в растворе, полученном прибавлением $0,5$ мл водного раствора **4** к $0,5$ мл ТГФ, обнаружен шарообразный агрегат диаметром 450 нм [38].

Аналогичные зависимости флуоресцентных свойств **4** от его содержания наблюдались и в пленках поливинилового спирта: при низком содержании красителя ($0,01$ % мол.) проявляется только эмиссия мономерной формы ($\lambda_{\text{фл}} = 450$ нм), с увеличением его концентрации ($2,0$ % мол.) максимум флуоресценции сдвигается в длинноволновую область ($\lambda_{\text{фл}} = 530$ нм), что относят к излучению димеров или эксимеров **4** [39, 40].

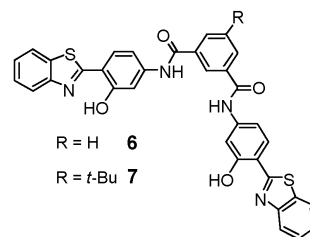
В процессе старения частиц, как правило, происходит увеличение их размера и упорядочение кристаллической структуры, что сопровождается изменением эмиссионных свойств. Так, усиление флуоресценции бис(салицилальдегида)-*o*-фенилендиимина (салофена) (**5**) наблюдалось при добавлении его диоксанового раствора в воду [36], что связано с образова-



нием микротрубок салофена. Их формирование на начальном этапе происходило с участием первичных неупорядоченных стержнеподобных наночастиц диаметром $80\text{--}120$ нм и длиной $400\text{--}600$ нм, превращавшихся в течение 1 ч в полутрубчатые структуры. Во время образования микротрубок наблюдалось

резкое изменение интенсивности флуоресценции. В спектрах эмиссии раствора **5** в диоксане и начальной суспензии наночастиц присутствуют две очень слабые полосы с максимумом при $\lambda_{\text{фл}} = 545$ и 435 нм. С увеличением времени старения интенсивность излучения при $\lambda_{\text{фл}} = 545$ нм уменьшалась, а полоса в более коротковолновой области претерпевала bathochromic сдвиг до 451 нм и ее интенсивность постепенно возрастала, превысив в итоге интенсивность начальной эмиссии примерно в 100 раз. Движущими силами самоорганизации частиц и их объединения с формированием микротрубок могут быть направленные многократные межмолекулярные взаимодействия $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$, обеспечивающие жесткость молекулярной структуры, благодаря чему «трубчатый» салофен является более сильным эмиттером. Механизм этого процесса аналогичен механизму «ориентированной привязанности» в формировании наностержней анатаза (TiO_2) [41].

Неодинаковую степень усиления излучения в растворе N,N' -ди[3-гидрокси-4-(2'-бензотиазол)фенил]изофталевого амида (**6**) и N,N' -ди[3-гидрокси-4-(2'-бензотиазол)фенил]5-*tert*-бутил-изофталевого амида (**7**) объясняют различными моделями молекулярной



укладки этих соединений и формой образующихся агрегатов, что обусловлено присутствием *tert*-бутильной группы и подтверждается зависящими от времени регистрации спектрами флуоресценции наночастиц/агрегатов (рис. 2), а также молекулярным моделированием [42].

В спектрах поглощения разбавленных растворов **6** и **7** в ТГФ ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) присутствуют две полосы — полоса с максимумом при ~ 312 нм, связанная с возбуждением 1,3-бензотиазольного фрагмента, и полоса ~ 353 нм, обусловленная электронным переходом между бензотиазольным и гидроксифенильным фрагментами. Две полосы разной интенсивности наблюдали и в спектрах излучения: малоинтенсивную полосу при $\lambda_{\text{фл}} = 393$ нм связывают с излучением енола и полосу при $\lambda_{\text{фл}} = 509$ нм — с наличием кето-таутомера, образующегося в результате внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT)), осуществляющегося с квантовым выходом $0,0021$ для **6** и $0,0017$ для **7** при комнатной тем-

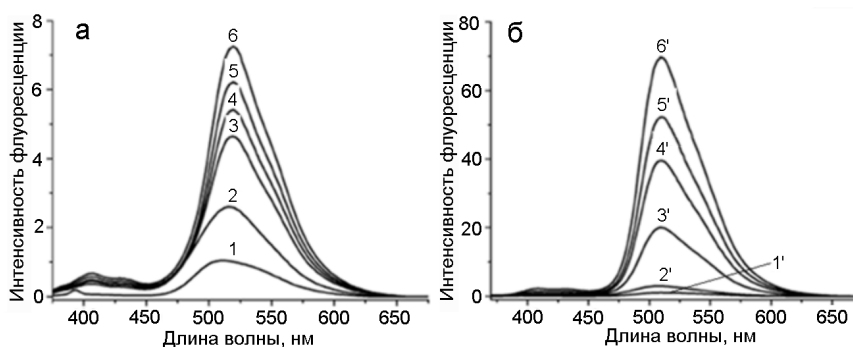


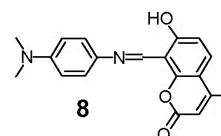
Рис. 2. Спектры флуоресценции **6** (а) и **7** (б) в тетрагидрофуране (*1* и *1'*) и в смеси ТГФ/Н₂О (38 : 62 по объему) после смешивания растворов (*2* и *2'*) и выдерживания в течение 1 ч 40 мин (*3*) и 26 мин (*3'*), 4 ч (*4*) и 55 мин (*4'*), 9 ч (*5*) и 1 ч 30 мин (*5'*), 21 ч (*6*) и 6 ч 20 мин (*6'*). (Масштаб по оси ординат увеличен в 5 раз для *1* и в 10 раз для *1'*). Перепечатано с разрешения [42]. Copyright © 2007, American Chemical Society.

пературе. После добавления воды в раствор ТГФ при той же концентрации красителей происходит усиление эмиссии обоих соединений, что связано с изменениями формы и размеров наночастиц. Так, размер частиц **6** через 2 ч составлял около 100 нм, через 4 ч — 150—250 нм, а после более длительного созревания (21 ч) формировались кубические частицы размером 200—400 нм, которые представляли собой своего рода специфическое упорядоченное расположение молекул соединения **6**. Рост агрегатов соединения **7** осуществлялся значительно быстрее: через 15 мин размер частиц достигал 20—150 нм, через 30 мин — 100—400 нм и в течение 1 ч молекулы превращались в более крупные стержни прямоугольной формы длиной от 280 до 580 нм и шириной ~80 нм.

Происходящие изменения формы и размеров наночастиц оказывали влияние и на спектральные характеристики. Так, интенсивность люминесценции **7** с увеличением времени старения его раствора в смеси ТГФ/вода постепенно возрастала при неизменном положении максимума флуоресценции, относящегося к кето-форме. После хранения раствора свыше 6 ч квантовый выход эмиссии возрос до 0,19, т. е. примерно в 112 раз по сравнению с флуоресценцией в чистом ТГФ ($\phi \approx 0,0017$) и в 21 раз относительно начальной интенсивности излучения **7** в смеси ТГФ/Н₂О ($\phi \approx 0,009$). Интенсивность полосы с $\lambda_{\text{фл}} = 393$ нм, относящейся к флуоресценции енола, при хранении раствора также повысилась в 9 раз по сравнению с образцом в начальный момент времени. При старении раствора соединения **6** в смеси ТГФ/Н₂О (38 : 62 по объему) также наблюдалось увеличение квантового выхода эмиссии от $\phi \approx 0,012$ ($\lambda_{\text{фл}} = 516$ нм) до $\phi \approx 0,029$ ($\lambda_{\text{фл}} = 519$ нм) после 21 ч хранения образца [42].

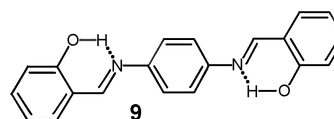
Благодаря реализации процесса ESIPT флуоресцирующие агрегаты различного размера образуются и в

случае 8-((4'-диметиламино-2'-илимино)-метил)-7-гидрокси-4-метил-2Н-хромен-2-она (**8**), в молекуле которого достаточно близко расположены протонно-



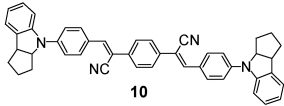
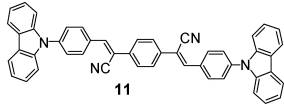
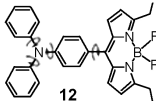
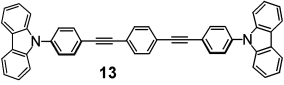
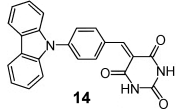
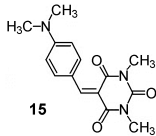
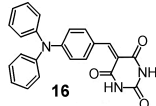
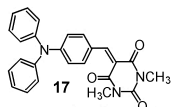
донорная (–OH) и протоноакцепторная группы (–C=N–). Наблюдаемый красный сдвиг полосы флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}} = 604$ нм в этаноле и $\lambda_{\text{фл}} = 650$ нм в пленке) связывают с формированием агрегатов **8**, в которых ограничено вращение фенильной группы. Образование агрегатов молекул **8** наблюдали в смесях Н₂О/ДМФ с различными фракциями воды. Как видно из рис. 3, при увеличении содержания воды до 50 % наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции, что связывают с внутримолекулярным переносом заряда в скрученной конформации соединения, возникающей в возбужденном состоянии. Усиление эмиссии наблюдается, когда содержание воды в смеси превышает 60 %, при этом максимум излучения смещается от $\lambda_{\text{фл}} = 540$ до 640 нм. Красный сдвиг и усиление эмиссии объясняют формированием агрегатов **8** вследствие ограничения изомеризации C=N и вращения фенильной группы, что способствует процессу ESIPT [43].

Процесс превращения частиц N,N'-бис(салицилден)-*p*-фенилендиамина (**9**) из наносфер диаметром

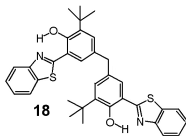
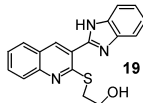
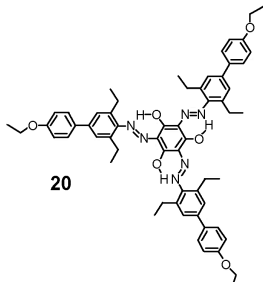


10 нм в палочковидные структуры длиной около 2000 нм и шириной 100 нм в воде сопровождался увеличением интенсивности флуоресценции более

Органические соединения, являющиеся АИЭ-люминогенами

Соединение	$\lambda_{\text{МАКС}}^{\text{ПОГЛ}}$, нм (среда)	$\lambda_{\text{МАКС}}^{\text{ФЛ}}$, нм (среда)	ϕ (среда)	Литература
 <p>10</p> <p>(2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-Фенилен)бис(3-(4-(2,3,3a,8b-тетрагидроциклопента[b]-индол-4(1H)-ил)фенил)акрилонитрил</p>	450 (ТГФ)	545 (ТГФ) 563 (пленка)	0,007 (ТГФ) 0,51 (пленка)	[45]
 <p>11</p> <p>(2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-Фенилен)бис(3-(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)акрилонитрил</p>	400 (ТГФ)	499 (ТГФ) 511 (пленка)	0,0143 (ТГФ) 0,564 (пленка)	[45]
 <p>12</p> <p>(4')-Трифениламин-1,8-диэтилпирометин-дифторборат</p>	512 (этанол)	653 (этанол)	0,003 (этанол) 0,009 (этанол/глицерин = 1 : 9)	[46]
 <p>13</p> <p>1,4-бис(9H-Карбазол-9-ил)фенил)этинил)бензол</p>	343 (ТГФ)	417 (ТГФ) 473, 593 (в твердой фазе)	0,06 (ТГФ) 0,28 (порошок)	[47]
 <p>14</p> <p>5-(N-Карбазолстирил)барбитуровая кислота</p>	412 (ТГФ)	592 (ТГФ) 612 (H ₂ O/ТГФ)	0,054 (ТГФ) 0,114 (H ₂ O/ТГФ)	[48]
 <p>15</p> <p>5-(4-Диметиламиностирен)-1,3-диметилбарбитуровая кислота</p>	454 (ТГФ)	542,8 (ТГФ) 603,4 (H ₂ O/ТГФ)	0,004 (ТГФ) 0,082 (H ₂ O/ТГФ)	[48]
 <p>16</p> <p>5-(4-Дифениламиностирен)-барбитуровая кислота</p>	454 (ТГФ)	619,4 (ТГФ) 624,4 (H ₂ O/ТГФ)	0,018 (ТГФ) 0,74 (H ₂ O/ТГФ)	[48]
 <p>17</p> <p>5-(4-Дифениламиностирен)-1,3-диметилбарбитуровая кислота</p>	454 (ТГФ)	633,4 (ТГФ) 627,2 (H ₂ O/ТГФ)	0,001 (ТГФ) 0,032 (H ₂ O/ТГФ)	[48]

Окончание таблицы

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$, нм (среда)	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, нм (среда)	ϕ (среда)	Литература
 <p>18</p> <p>4-(3-(Бензо[d]тиазол-2-ил)-5-<i>tert</i>-бутил-4-гидроксibenзил)-2-(бензо[d]тиазол-2-ил)-6-<i>tert</i>-бутилфенол</p>	360 (ТГФ)	425, 530 (ТГФ)	0,00013 (ТГФ) 0,0039 (H ₂ O/ТГФ)	[49]
 <p>19</p> <p>2-3-(1H-Бензо[d]имидазол-2-илтио)-хинолин-этанол</p>	267, 317 (ТГФ)	420 (ТГФ)	0,035 (ТГФ) 0,054 (ТГФ/H ₂ O = 1 : 9)	[50]
 <p>20</p> <p>2,4,6-Три{(E)(4-этоксифенил-2,6-диэтилфенил)дiazенил}бензол-1,3,5-триол</p>	384, 485 мономер (ДМФА) 401, 519 агрегат (ДМФА)	617 (мономер) 637 (агрегат)	0,002 (ДМФА) 0,016 (агрегат)	[51]

Примечания: $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$ — положение максимума полосы поглощения; $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ — положение максимума полосы люминесценции; ϕ — квантовый выход люминесценции.

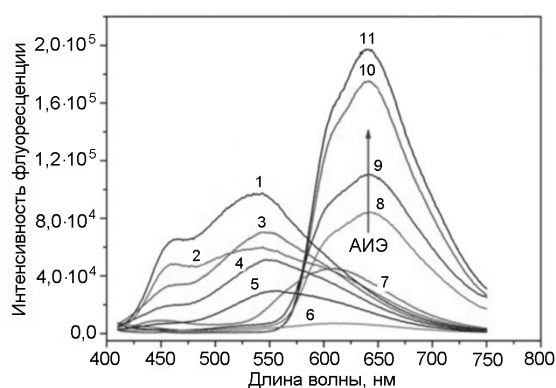


Рис. 3. Спектры флуоресценции **8** в смеси растворителей H₂O/ДМФА при содержании воды: 0 (1), 10 (2); 30 (3); 40 (4); 20 (5); 50 (6); 60 (7); 70 (8); 80 (9); 90 (10) и 99 % об. (11). Перепечатано с разрешения [43]. Copyright © 2016, The Royal Society of Chemistry.

чем в 60 раз по сравнению с интенсивностью этого соединения в растворе метанола [44]. Следует отметить, что полоса флуоресценции **9** в CH₃OH имеет

максимум при $\lambda_{\text{фл}} = 535$ нм, тогда как в воде она расположена при $\lambda_{\text{фл}} = 546$ нм и ее интенсивность зависит от времени старения: в течение 6 ч хранения квантовый выход уменьшался от $\phi \approx 0,06$ до $\phi \approx 0,025$. Причина такого изменения эмиссии в ходе старения образца до конца не ясна. Возможно, это связано с взаимодействиями с участием азотиновой группы одной молекулы и бензольным кольцом другой молекулы в наночастице [44].

Спектрально-люминесцентные характеристики ряда других представителей АИЭ-люминогенов представлены в таблице.

Механизмы проявления эффекта агрегационно-индуцированной эмиссии

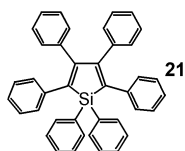
Для объяснения природы АИЭ, или эффекта агрегационно-индуцированной усиленной эмиссии, выдвинуто несколько механизмов. В ранних работах наиболее популярным был механизм ограничения внутримолекулярного вращения (ОВВ), впервые предложенный в работе [10]. Кроме того, известны

механизмы, базирующиеся на представлениях об ограничении внутримолекулярных колебаний (ОВК) и внутримолекулярных движений (ОВД) [52], которые в последние десятилетия дополнены представлениями о фотоиндуцированном переносе электрона, межмолекулярном переносе заряда, флуоресцентном индуктивно-резонансном переносе энергии, переносе заряда с лигандов на металл, формировании эксимеров и эксиплексов, а также упоминавшемся выше внутримолекулярном переносе протонов в возбужденном состоянии (ESIPT). Реализация всех указанных механизмов преимущественно сводится к ограничению подвижности молекул (различного рода движения, вращения, колебания, изменение конформаций), благодаря которому блокируются безызлучательные каналы деградации энергии возбуждения и подавляется самозатухание вследствие влияния окружения (изменение природы растворителя, вязкости и температуры системы), результатом чего является формирование люминесцирующих агрегатов.

Ограничение внутримолекулярных вращений

Главным принципом построения органических молекул, которые демонстрируют уникальное улучшение эмиссии в твердом состоянии благодаря ограничению внутримолекулярных вращений, является наличие в их структуре фрагментов, способных к вращению вокруг одиночных связей C–C, C–N или N–N. К ним относятся различные типы молекул, в том числе Нильский красный и карбоцианины. Хотя во многих примерах при объяснении их оптических свойств рассматривался лишь вклад внутримолекулярных вращений, другие движения, такие как колебания (включая изгиб, скручивание и т. п.), также следует учитывать, поскольку все они потребляют энергию возбужденного состояния [53].

Вращения вокруг связи C–C. Механизм ограничения внутримолекулярных вращений впервые предложен в работе [11] на основе анализа результатов исследования типичного АИЭ-флуорофора 1,1,2,3,4,5-гексафенилсилола (**21**). В его молекуле силоловый цикл связан с шестью фенильными кольцами



одинарными связями, что придает молекуле конформационную гибкость, и она может принимать пропеллероподобную конформацию [54]. Благодаря сильно скрученной конформации, вызванной стерическим отталкиванием соседних фенильных групп,

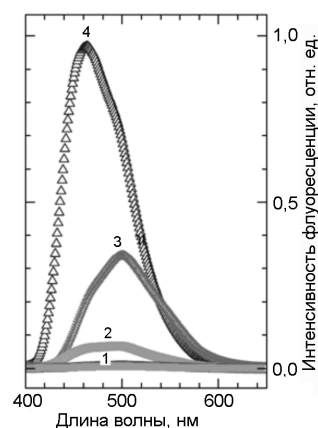


Рис. 4. Спектры флуоресценции **21** в смеси ТГФ/Н₂О при содержании воды 0—60 (1), 80 (2) ($\lambda_{\text{фл}} = 485$ нм), 90 (3) ($\lambda_{\text{фл}} = 500$ нм) и 70 % об. (4) ($\lambda_{\text{фл}} = 462$ нм). Перепечатано с разрешения [55]. Copyright © 2006, Elsevier.

плотная упаковка молекул в структуры по типу «голова к голове» невозможна (отсутствует π — π -стекинг взаимодействие в твердом состоянии). Однако между соседними молекулами **21** проявляются взаимодействия C–H... π с короткими контактными расстояниями 2,587—3,642 Å, которые стабилизируют кристаллическую упаковку и ограничивают вращательное движение фенильных колец [52].

Соединение **21** хорошо растворимо во многих органических растворителях (ТГФ, хлороформ, ацетонитрил, ацетон), менее растворимо в метаноле и полностью нерастворимо в воде. Поэтому воду используют в качестве осадителя, чтобы вызвать агрегацию молекул **21** в растворителях, смешивающихся с водой, например в ацетоне. Разбавленный раствор **21** в ацетоне имеет невысокий квантовый выход флуоресценции ($\phi \approx 0,001$). Значение ϕ изменяется незначительно, если фракция воды в смеси ацетон/вода не превышает ~50 % об., после чего стремительно возрастает. При содержании воды в смеси ~90 % об. квантовый выход повышается до 0,22, что в ~220 раз больше, чем выход эмиссии раствора **21** в ацетоне [11].

Аналогичные закономерности в изменении люминесцентных свойств наблюдались и при исследовании растворов **21** в смесях ТГФ/вода (рис. 4), в которых квантовый выход эмиссии повышался от 0,0015 (в чистом ТГФ) до 0,003; 0,35; 0,03 и 0,13 при содержании воды 60, 70, 80 и 90 % соответственно. Как показано в работе [55], наблюдаемое усиление флуоресценции в растворах с различным соотношением вода/ТГФ связано не только с эффектом АИЭ, но зависит и от морфологии структур (нанокристаллы, наноглобулы и микроглобулы), которые могут образовываться в этих системах.

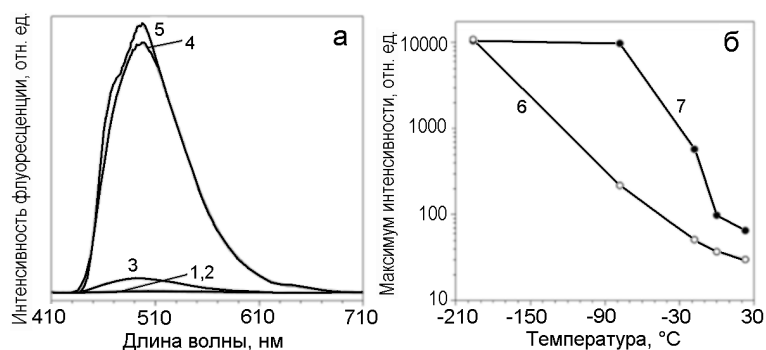
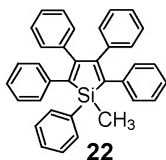


Рис. 5. *a* — Спектры флуоресценции **23** в 1,4-диоксане при температурах 23 (1), 0 (2), -18 (3), -78 (4) и -196 °C (5); *б* — температурная зависимость интенсивности фотолуминесценции **23** в ТГФ (6) и диоксане (7) ($C = 10$ мкМ; $\lambda_{\text{возб}} = 407$ нм). Перепечатано с разрешения [11]. Copyright © 2003, American Chemical Society.

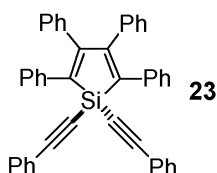
Исследования флуоресценции растворов **21** в смеси глицерин/метанол показали [11], что интенсивность его эмиссии возрастает и в растворах с повышенной вязкостью. Так, интенсивность излучения **21** в смеси глицерин/метанол (50 : 50) примерно в 5 раз выше, чем в чистом метаноле. Увеличение вязкости раствора препятствует внутримолекулярным вращениям, равно как и его охлаждение, ограничивающее термоактивируемые внутримолекулярные ротации [12].

Увеличение интенсивности люминесценции **21** и 1-метил-1,2,3,4,5-пентафенилсилола (**22**) с ростом



степени агрегации этих соединений наблюдалось и в водно-этанольных растворах [10, 55]. В частности, квантовый выход флуоресценции **22** в смеси вода/этанол (90 : 10) составил 0,21, что в 333 раза выше, чем в чистом этаноле ($\phi = 0,63 \cdot 10^{-3}$).

Усиление интенсивности флуоресценции раствора 1,1-бис(фенилэтинил)-2,3,4,5-тетрафенилсилола (**23**)



в диоксане наблюдали при снижении температуры (рис. 5, *a*) благодаря ограничению термически активируемых внутримолекулярных вращений [11]. Охлаждение раствора этого силола в ТГФ до -196 °C привело к увеличению интенсивности флуоресценции в ~360 раз по сравнению с эмиссией при комнатной температуре (рис. 5, *б*). Влияние температуры

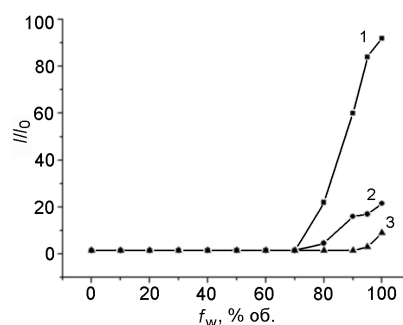
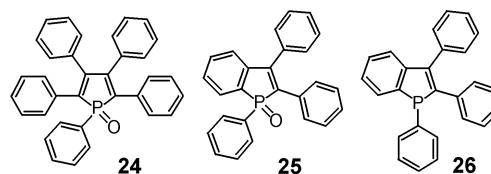


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции **24** (1), **26** (2) и **25** (3) от содержания воды (f_w) в смесях $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ [60].

на интенсивность флуоресценции растворов ряда других многоатомных гетероароматических молекул описано в работах [56—58].

Аналогично молекулам силолов, для гетероциклопентадиеновых производных, таких как 1,2,3,4,5-пентафенилфосфол-1-оксид (**24**) [59], 1,2,3-трифенилфосфоиндол-1-оксид (**25**), 1,2,3-трифенилфосфоиндол (**26**) [60], также характерно изменение спектрально-люминесцентных свойств при варьировании состава смесей органических растворителей с водой (рис. 6). Эти три соединения имеют полосы поглощения с максимумами, расположенными в ближней УФ-области спектра — при 343 нм (**25**), 322 нм (**26**) и 386 нм (**24**). При фотовозбуждении разбавленных растворов **25** и **26** в ТГФ проявляется слабая эмиссия



с максимумами при $\lambda_{\text{фл}} = 462$ и 423 нм соответственно и низкими квантовыми выходами

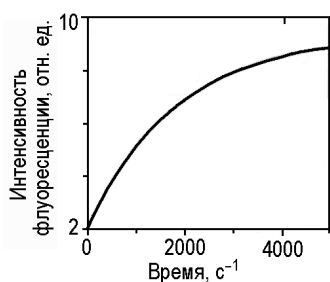
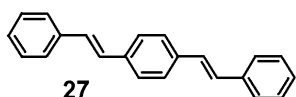


Рис. 7. Увеличение во времени интенсивности флуоресценции нескольких мультислоев **27** на плавленом кремнеземе. Перепечатано с разрешения [62]. Copyright © 1992, Elsevier.

0,0123 и 0,0134. Максимум излучения **24** еще больше смещен в красную область ($\lambda_{\text{фл}} = 527$ нм), а квантовый выход флуоресценции составляет 0,0028. Следовательно, **25**, **26** и **24** являются весьма слабыми излучателями в молекулярно-растворенном состоянии. Периферические фенильные кольца **25**, **26** и **24** могут вращаться в растворах, быстро теряя энергию возбужденных состояний, что и обуславливает низкие квантовые выходы флуоресценции. При добавлении к растворам **25**, **26** и **24** в CH_3CN большого количества воды, в которой эти люминогены не растворимы, их эмиссия усиливается тем сильнее, чем выше содержание воды. В твердом состоянии **25** излучает в области $\lambda_{\text{фл}} = 478$ нм (квантовый выход $\phi = 0,68$), максимум эмиссии **26** расположен при $\lambda_{\text{фл}} = 469$ нм ($\phi = 0,1$), а полоса флуоресценции **24** — при $\lambda_{\text{фл}} = 532$ нм ($\phi = 0,33$).

Флуоресценцию кристаллов дистирилбензола (**27**) [61], а также его субмонослоев на оксиде алюминия и



кремнеземе, полученных адсорбцией из растворов **27**, исследовали в работе [62]. При созревании пленок, состоящих из нескольких монослоев, наблюдалось усиление интенсивности флуоресценции, обусловленное агрегацией мономеров (рис. 7).

В работах [63, 64] изучена серия АИЭ-активных красителей — гексафенил-1,3-бутадиенов (**28**—**33**). Интенсивность флуоресценции этих соединений в

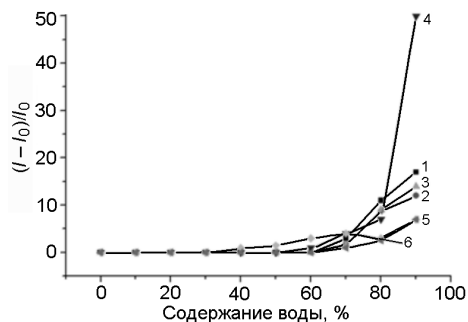
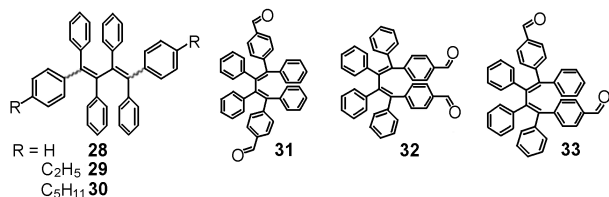
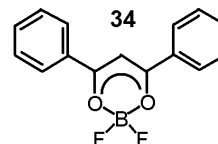


Рис. 8. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции растворов **30** (1), **29** (2), **28** (3), **31** (4), **32** (5) и **33** (6) от содержания воды в смеси ТГФ/ H_2O [63, 64].

растворах с содержанием воды менее 60 % в тетрагидрофуране пренебрежимо мала (рис. 8), что связано с безызлучательной дезактивацией возбуждения, вызванной свободным внутримолекулярным вращением вокруг σ -связей между фенильной и алкенильной группами. Интенсивность излучения резко возрастает, когда фракция воды достигает 70 %, что соответствует началу формирования агрегатов **28**, **29** и **30** со средним размером частиц 330, 303 и 234 нм соответственно [63], при фракции воды 90 % формируются агрегаты **31** (средний размер частиц 64—67 нм), **32** (144 нм), **33** (125 нм) [64]. В смеси растворителей ТГФ/ H_2O агрегаты находятся в аморфном состоянии или в виде смеси аморфных и кристаллических образований. Значения квантовых выходов эмиссии **28** в кристаллическом и аморфном состоянии составили 0,0353 и 0,0242 соответственно. Это свидетельствует о том, что более компактные кристаллические агрегаты являются лучшими люминофорами. Квантовый выход в твердом состоянии **31** составляет $\phi = 6,74$ % ($\lambda_{\text{макс}} = 553$ нм), **32** — $\phi = 7,24$ % ($\lambda_{\text{макс}} = 510$ нм), **33** — $\phi = 5,57$ % ($\lambda_{\text{макс}} = 537$ нм) [64]. С увеличением содержания воды до 90 % в смеси ТГФ/вода флуоресценция резко возрастает: примерно в 14, 12 и 17 раз для **28**, **29** и **30** соответственно, в 50 раз для **31** и в 7 раз для **32**.

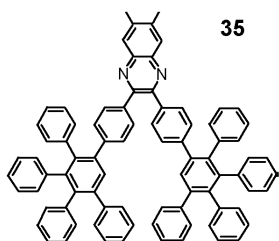
В случае производного дифторбората с фрагментом дибензоилметана (**34**) в матрице полиметилметакрилата способность к АИЭ установлена на



основании изменений в спектре люминесценции мономерной формы **34** при добавлении воды к его раствору в ацетоне [65, 66]. В присутствии H_2O повышается степень агрегирования люминофора,

при этом на первой стадии процесса возрастает интенсивность мономерной флуоресценции с максимумом при $\lambda_{\text{фл}} = 420$ нм. Увеличение степени агрегации проявляется и в росте времени жизни возбужденного состояния **34** с 0,5 до 2,4 нс. Излучательное время жизни возбужденной мономерной формы **34** в полимерной матрице несколько выше (0,61 нс) по сравнению с раствором, что связано с уменьшением вероятности безызлучательных процессов. Более долгоживущая эмиссия, вклад которой повышается с увеличением длины волны регистрации, относится к люминесценции эксимеров. Еще один процесс с $\tau = 3,5$ нс и $\lambda_{\text{фл}} = 445$ нм отнесен к АИЭ [65, 66].

Наночастицы 6,7-диметил-2,3-ди-(4-(2,3,4,5-тетрафенилфенил)фенил)хиноксалина (**35**), который



является представителем полифенилфенилдендронов, очень чувствительны к нуклеиновым основаниям в водных растворах, в связи с чем они используются для их определения [67]. Соединение **35** флуоресцирует в ТГФ с максимумом при 412 нм. В отличие от многих представителей АИЭ-люминогенов, эмиссия **35** в смесях ТГФ/вода не изменяется с увеличением его концентрации в растворе. Это явление может быть результатом влияния комбинированных эффектов: внутримолекулярного вращения, межмолекулярных водородных связей, вязкости растворителя и гидратации. Кроме того, в водных растворах наблюдалось образование наночастиц **35** со средним размером 165 нм. Вследствие агрегации **35** в смесях ТГФ/вода, когда фракция воды увеличивается от 0 до 50 %, ограничение внутримолекулярного вращения в молекулах **35** приводит к усилению эмиссии в два раза и максимум излучения слегка смещается в красную область на 4—6 нм ($\lambda_{\text{фл}} = 420$ нм) (рис. 9).

Изучено влияние ацилирования [68] и бензоилирования [69] пирена (P) на кристаллическую структуру соединений **36—39**. Ацилирование пирена сопровождалось значительным уменьшением межплоскостного угла между двумя соседними единицами в кристалле **36** ($\theta = 48,4^\circ$) и **39** ($\theta = 0^\circ$). Уменьшение межплоскостного угла привело к трансформации структуры «елочки» в **36** до столбчатой структуры в **39** (рис. 10).

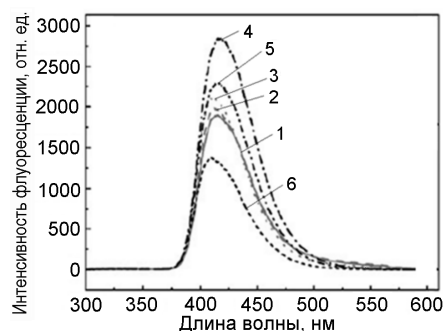


Рис. 9. Спектры флуоресценции **35** в смеси ТГФ/Н₂О при соотношении компонентов (%) ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм; $C = 9 \cdot 10^{-6}$ М) 2/98 (1), 10/90 (2), 25/75 (3), 50/50 (4), 75/25 (5) и 100/0 (6). Перепечатано с разрешения [67]. Copyright © 2008, The Royal Society of Chemistry.

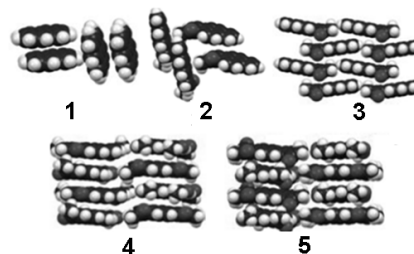
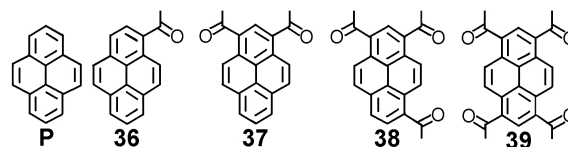


Рис. 10. Структуры агрегатов пирена и его производных **36—39** в кристаллическом состоянии: пирен (1, структура сэндвич-елочки, $\rho = 3,40$); **33** (2, структура елочки, $\rho = 19,54$); **37** (3, пластинчатая π — π -стэкинг-структура, $\rho = 2,56$); **38** (4, столбчатая π — π -стэкинг-структура, $\rho = 0,89$); **39** (5, столбчатая π — π -стэкинг-структура, $\rho = 0,46$) (ρ — вклад C...H- и C...C-взаимодействий в кристалле, %). Перепечатано с разрешения [68]. Copyright © 2014, The Royal Society of Chemistry.

В растворе хлороформа увеличение числа ацильных групп сопровождается батохромным сдвигом максимума поглощения соединений **36—39**, в частности на 22 нм для **36** ($\lambda_{\text{погл}} = 359$ нм) и на 70 нм для **39**



($\lambda_{\text{погл}} = 407$ нм) относительно поглощения пирена ($\lambda_{\text{погл}} = 337$ нм). Максимумы полос эмиссии его ацилпроизводных в этом растворителе также претерпевают батохромный сдвиг со значительным уменьшением квантового выхода флуоресценции: для **36** $\lambda_{\text{фл}} = 412$ нм, $\phi = 0,004$, для **39** $\lambda_{\text{фл}} = 435, 535$ нм, $\phi = 0,002$ относительно излучения P ($\lambda_{\text{фл}} = 393$ нм, $\phi = 0,75$).

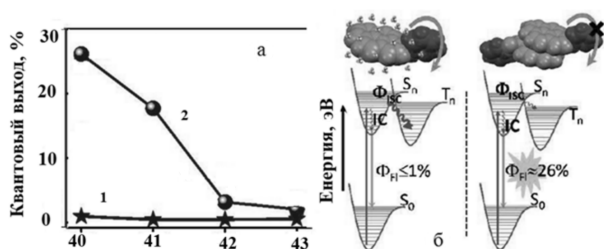
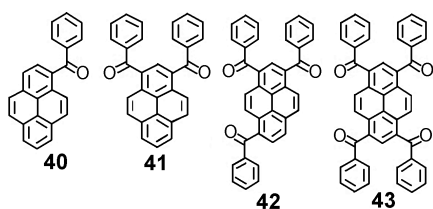


Рис. 11. *a* — Квантовый выход флуоресценции **40—43** в растворе (1) и в кристаллическом состоянии (2); *б* — диаграмма Яблонского, отображающая уровни энергии для **40** в растворе (слева) и агрегата **40** в кристалле (справа). Перепечатано с разрешения [69]. Copyright © 2016, The Royal Society of Chemistry.

В кристаллическом состоянии все соединения **36—39** проявляют красный сдвиг в спектрах относительно положения полос поглощения и эмиссии пирена $\lambda_{\text{погл}} = 386$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 472$ нм ($\phi = 0,67$). Так, в случае **39** $\lambda_{\text{погл}} = 486$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 646$ нм ($\phi = 0,071$). Красное смещение эксимероподобной флуоресценции структур **36—39** отнесено к комбинации дополнительного сопряжения с участием ацетильных групп и увеличения степени перекрытия между соседними фрагментами пирена. Для всех производных **36—39** наблюдается увеличение квантового выхода флуоресценции в кристаллическом состоянии, наибольшее значение выхода характерно для **37** ($\phi = 0,325$) и **38** ($\phi = 0,277$), что связывают с образованием J-агрегатов [68].

Кроме ацилирования пирена, его бензоилирование также приводит к образованию люминесцирующих зелено-желто-оранжевых кристаллов. АИЭ в **40—43**

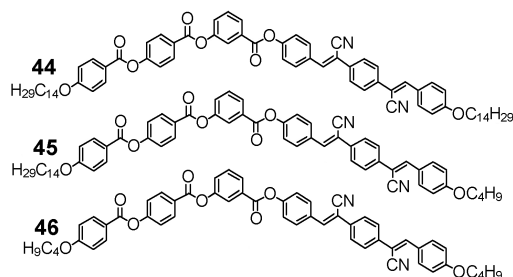


возникает из-за ограничения вращательного движения бензольных групп и отсутствия сольватации в кристаллическом состоянии, что подтверждается более высокими квантовыми выходами флуоресценции кристаллов **40—43** ($\phi \approx 0,02—0,26$) по сравнению с их растворами ($\phi \leq 0,01$) (рис. 11, *a*). Производные бензоилпирена обладают широкой цветовой гаммой излучения, что используется при конструировании светоизлучающих устройств [69].

Увеличение числа бензоильных групп приводит к красному сдвигу в спектрах поглощения, например на 114 нм (**40**) и на 60 нм (**43**) по сравнению с

кристаллическим **P**. При возбуждении в области 380 нм соединение **40** демонстрирует широкую полосу излучения с максимумом при $\lambda_{\text{фл}} = 620$ нм, батохромно сдвинутую на 148 нм относительно максимума излучения кристаллического пирена. Увеличение количества бензоильных групп в ряду **41—43** сопровождается синим сдвигом максимума излучения относительно спектра излучения соединения **40**. Наблюдаемые различия в положении максимумов полос излучения для кристаллических **40—43** могут быть следствием различной степени $\pi-\pi$ -перекрытия и расстояния между молекулярными плоскостями соседних пиреновых единиц. Разность энергий между состояниями S_1 и T_1 в мономере и димере **40** составляет 1,18 и 0,94 эВ соответственно. Низкий квантовый выход флуоресценции растворов **40** может быть результатом эффективной интеркомбинационной конверсии (ISC), вызванной сильным смешиванием почти вырожденных синглетных и триплетных состояний (рис. 11, *б*).

В спектрах разбавленных растворов трех скрученных структур производных дицианодистирилбензола **44**, **45** и **46** с различными алкоксильными концевыми заместителями (*para*-тетрадецилокси или



para-бутокс) в дихлорметане (ДХМ) присутствуют две полосы поглощения около 270 и 372 нм, обусловленные хромофорами полибензоата и дистирилбензола, а также слабая полоса люминесценции с максимумом около $\lambda_{\text{фл}} = 455$ нм ($\phi = 0,002$). Максимумы полос излучения твердых растворов этих соединений в пленках ПММА сдвинуты в синюю область до $\lambda_{\text{фл}} = 440$ нм, при этом квантовый выход эмиссии возрастает до $\phi = 0,04$. Полосы излучения порошков **44**, **45** и **46** наблюдаются в более длинноволновой области ($\lambda_{\text{фл}} = 573—588$ нм) по сравнению с раствором. Согласно данным [33] квантовые выходы порошков выше, чем в растворах в ДХМ, и близки к выходам эмиссии твердых растворов в ПММА ($\phi = 0,04—0,06$), однако, учитывая представленные величины скорости безызлучательной деградации ($6,6 \cdot 10^{-7}$ с) и радиационной скорости ($4,2 \cdot 10^{-6}$ с), квантовый выход эмиссии порошков составляет 0,88. Такие же эффекты характерны и для α -цианостильбенов и

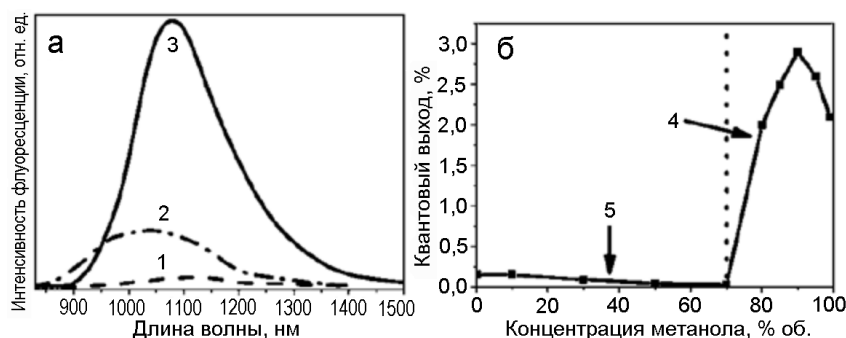
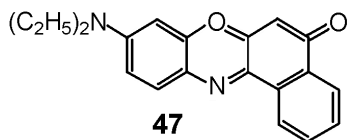


Рис. 12. *a* — Спектры флуоресценции **48** в растворе ТГФ (1), в смеси ТГФ/СН₃ОН (1 : 9 по объему) (2) и в пленке (3) (*C* = 10 мкМ; $\lambda_{\text{возб}}$ = 700 нм (для раствора), 694 нм (для пленки); *b* — зависимость квантового выхода флуоресценции **48** от состава смеси ТГФ/СН₃ОН: 5 — изолированные частицы; 6 — наноскопические агрегаты. Перепечатано с разрешения [72]. Copyright © 2008, American Chemical Society.

являются следствием влияния жесткости среды, препятствующей безызлучательной дезактивации с участием вращения. Типичными для индуцированных агрегацией эмиссионными характеристиками (высокий квантовый выход в твердом состоянии и практически отсутствие флуоресценции в растворе) обладают также молекулы аналогичной структуры донорно-акцепторного типа **10** и **11**, представленные в таблице [45].

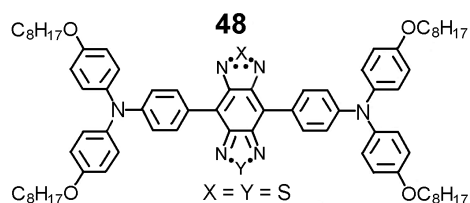
Вращения вокруг связи С–N. Явление усиления эмиссии в твердом состоянии благодаря ограничению внутримолекулярного вращения вокруг связи С–N характерно для Нильского красного (**47**) —



одного из наиболее известных высокофлуоресцирующих красителей с ярко выраженными сольватохромыми свойствами (квантовый выход флуоресценции **47** варьируется от 0,57 в этаноле до ~0,7 в других растворителях). Сильное тушение эмиссии **47** ($\phi = 0,018$) наблюдается в средах, содержащих воду [70].

Для изучения эффекта АИЭ наночастицы **47** инкапсулировали в чистый кремнезем, полученный гидролизом тетраметилортосиликата, и в гибридные золь-гелевые матрицы, полученные из глицидоксипропилтриметоксисилана. Увеличение концентрации **47** от $3 \cdot 10^{-5}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль в кремнеземных образцах приводит к образованию нефлуоресцирующих агрегатов сэндвичевого типа, в то время как в гибридных стеклах отмечается увеличение интенсивности флуоресценции в 525 раз по сравнению с эмиссией **47** в матрицах SiO₂ [71].

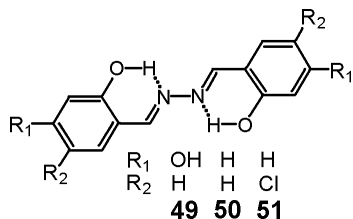
Краситель 4,8-бис[4-(N,N-бис(4-октилоксифенил)амино)фенил]бензо[1,2-с:4,5-с']бис[1,2,5]тиадиазол (**48**) в твердом состоянии проявляет эффект АИЭ в ближней ИК-области спектра ($\lambda_{\text{фл}}$ = 1078 нм)



(рис. 12, *a*) [72]. Максимумы полос поглощения и люминесценции **48** в толуоле находятся при $\lambda_{\text{погл}}$ = 763 нм и $\lambda_{\text{фл}}$ = 1065 нм, квантовый выход эмиссии составляет $\phi = 0,071$. При добавлении метанола (до 70 % об.) к раствору **48** в ТГФ квантовый выход флуоресценции ($\phi \approx 0,001$) практически не меняется и резко возрастает до $\phi \approx 0,29$ при концентрации метанола 90 % об. в смеси растворителей (рис. 12, *b*). Происхождение эффекта АИЭ в **48** связывают в работе [72] с механизмом ограничения внутримолекулярных колебательных и вращательных движений в твердом состоянии.

Вращения вокруг связи N–N. Эффект АИЭ обнаружен в ряду производных салицилальдегид азинов [73], в молекулах которых две части салицилальдегида связаны между собой посредством одиночной N–N-связи. Внутримолекулярные водородные связи допускают вращение только вокруг связи N–N. Растворы азин-4-оксисалицилового альдегида (**49**), азин-5-хлорсалицилового альдегида (**50**) и азин-5-хлорсалицилового альдегида (**51**) в водно-этанольной смеси при соотношении этанол/вода 9 : 1 характеризуются структурированными полосами в спектрах поглощения и слабой флуоресценцией. В смеси этанол/вода 1 : 9 наблюдалось повышение интенсивности полосы поглощения в длинноволновой области

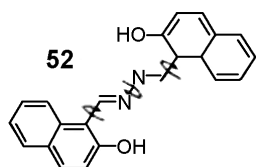
спектра и возгорание флуоресценции (рис. 13). Усиление люминесценции этих соединений происходит также и в вязком растворителе (гликоль/глицерин). Квантовые выходы эмиссии **49**—**51** в растворах



составляют 0,002; 0,002; 0,001, а в агрегированном состоянии — 0,13 ($\tau = 3,09$ нс), 0,11 ($\tau = 3,05$ нс) и 0,05 ($\tau = 2,32$ нс) соответственно.

Как видно из рис. 13, эффект АИЭ начинает проявляться при 30 % объемной доле этанола для **49** и **50** и 60 % для **51**. Салицилового альдегида азин (**50**), являющийся симметричным основанием Шиффа, слабо излучает ($\phi = 0,002$) в этанольном растворе, однако его люминесценция возрастает при добавлении воды, что способствует образованию агрегатов. Как полагают в работе [73], в этаноле гидроксильные группы молекул растворителя конкурируют с молекулами **50** в образовании межмолекулярных водородных связей, что не вполне согласуется с предложенным механизмом, поскольку в молекулах воды также имеются гидроксильные группы и возможно возникновение межмолекулярных водородных связей с **50**.

Свойства АИЭ характерны и для 2-(1-гидрокси-2-нафтил)метиленигидразона (**52**), интенсивность лю-



минесценции которого существенно возрастает при добавлении воды к его раствору в диметилформамиде (ДМФА) (рис. 14). Квантовые выходы излучения **52** в чистом ДМФА и в агрегированном состоянии составляют 0,057 и 0,27 соответственно [74].

Эффект АИЭ присущ также азинам (соединения **53**—**55**), содержащим в своем составе различные группы, в том числе 4-метилкумарин, в которых возможен внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии [75]. Квантовые выходы излучения этих соединений в агрегированном состоянии равны 0,55 и 0,83 соответственно, тогда как их растворы в диметилсульфоксиде (ДМСО) практически не флуоресцируют. В изолированном состоянии подвижные звенья в молекулах этих люминогенов вращаются вокруг связей C–C и N–N енольной

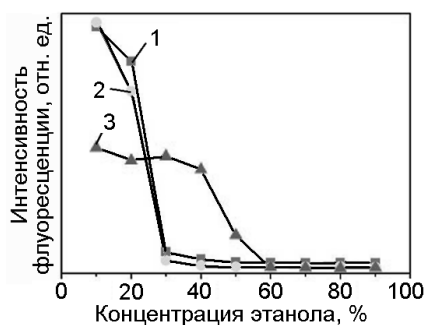


Рис. 13. Влияние объемной доли этанола на интенсивность флуоресценции производных азинов **49** (1), **50** (2), **51** (3) в смеси этанол/вода ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм). Перепечатано с разрешения [73]. Copyright © 2009, American Chemical Society.

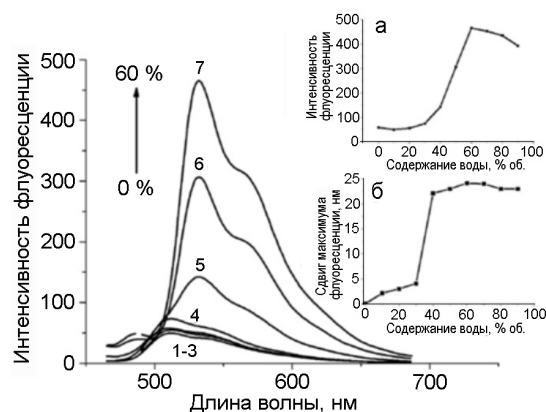
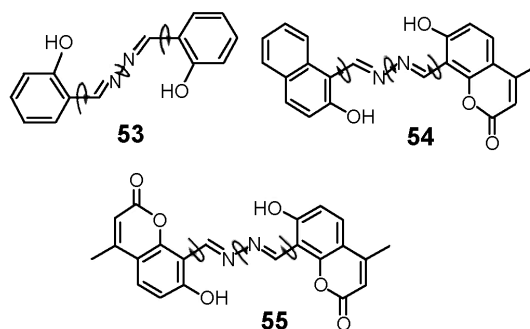


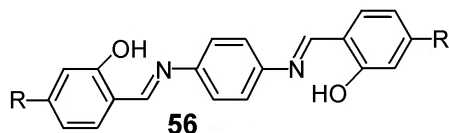
Рис. 14. Изменение интенсивности флуоресценции **52** с увеличением фракции воды в смеси ДМФА/Н₂О: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 60 % об. Вставки: а — изменение интегральной интенсивности флуоресценции **52** с увеличением содержания воды в смеси ДМФА/Н₂О; б — изменение положения максимума флуоресценции **52** с увеличением содержания воды. Перепечатано с разрешения [74]. Copyright © 2013, Elsevier.

формы либо C–C, N–N и C–N кетонной, гася энергию возбужденного состояния и способствуя безызлучательной его релаксации. В агрегированном или твердом состоянии молекулы «застывают», что препятствует внутримолекулярным движениям и тем самым



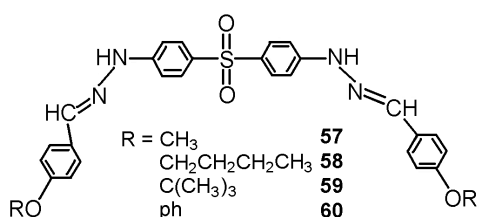
способствует излучательной дезактивации фотовозбуждения. Таким образом, вводя в азины различные группы — от фенильной, нафтильной до 4-метилкумарина, можно регулировать цвет люминесценции полученных люминофоров от зеленого (**53**) до желтого (**52**), оранжевого (**54**) или красного (**55**).

Соединениями, для которых характерно явление АИЭ, являются также производные *N,N'*-бис(салицилиден)-*n*-фенилендиамина (**56**), весьма слабо люминесцирующие в истинном растворе в ТГФ, однако



интенсивно излучающие при его агрегации в смеси ТГФ/вода с содержанием воды 90 % об. Квантовый выход эмиссии этих соединений в смеси ТГФ/вода с фракцией воды 90 % составляет ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм) для растворов молекул с R = H (**9**) 0,33, с R = Me (**56**) 0,08, с R = OMe (**56**) 0,12, что в 400, 80, 18 раз больше, чем в чистом ТГФ [76].

Аналогичные изменения спектрально-люминесцентных свойств при переходе от истинных растворов в ТГФ к смесям ТГФ/вода выявлены и в случае ряда бис-4,4'-ди(Е)-2-(4-4-алкоксианилин)гидразинилдифенил сульфонов (D-π-A-π-D) [77]. Квантовые выходы эмиссии этих соединений в смеси ТГФ/вода относительно растворов в ТГФ увеличиваются при R = -CH₃ (**57**) с 0,0004 до 0,027, для R = -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ (**58**) с 0,0003 до 0,069, в случае R = -C(CH₃)₃ (**59**) с 0,0003 до 0,057 и для R = -ph (**60**) с 0,0016 до 0,22. Формирование агрегатов, механизм образования которых обусловлен межмолекулярными водородными связями между соседними молекулами, которые тормозят внутримолекулярные вращения, вызывает усиление АИЭ.

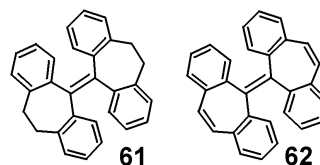


лекулярными водородными связями между соседними молекулами, которые тормозят внутримолекулярные вращения, вызывает усиление АИЭ.

Ограничение внутримолекулярных колебаний

Исследования АИЭ-люминофоров показали, что существуют молекулы, не имеющие вращающихся фрагментов, поэтому возникновение в них эффекта АИЭ нельзя объяснить с помощью механизма ОВВ, однако можно удовлетворительно описать в рамках механизма ОВК. Примерами таких соединений яв-

ляются 10,10',11,11'-тетрагидро-5,5'-бидибензо[а,д]-[7]аннулиден (**61**) и 5,5'-бидибензо[а,д][7]аннулиден (**62**) [78]. Спектр излучения **61** имеет

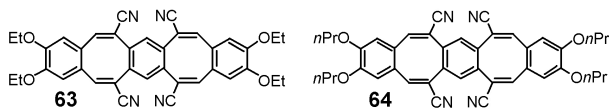


максимум в области 380 нм в агрегированном состоянии, квантовый выход флуоресценции составляет 0,23. Соединение **62** излучает в более длинноволновой области (395 нм) с квантовым выходом 0,3. Растворы этих соединений обладают очень слабой эмиссией с квантовым выходом 0,001 и 0,005 соответственно.

Результаты компьютерного моделирования, проведенные с привлечением гибридного метода (QM/MM), сочетающего молекулярно-механические и квантовохимические методы, показали, что изолированная молекула **61** имеет шесть нормальных колебательных мод, которые потребляют значительное количество энергии возбужденного состояния (энергия реорганизации каждой моды >200 см⁻¹, что приводит к потере общей энергии 5679 см⁻¹). Для сравнения, **61** в кластере имеет только три нормальные моды, потребляющие значительно меньшее количество энергии возбуждения (~4016 см⁻¹). В этом случае сочетание уменьшения числа нормальных колебательных мод и потери ~30 % энергии экситона вследствие внутримолекулярных колебаний позволяет дезактивироваться возбужденному состоянию **61** по радиационному каналу, что приводит к наблюдаемому эффекту АИЭ [78, 79].

Механизм ОВК, отвечающий за происхождение эффекта АИЭ, подтвержден при исследовании ряда π-систем, содержащих гибкие циклооктатетраеновые ядра (ЦОТ) [80]. Такие АИЭ-люминофоры состоят из трех бензольных блоков, соединенных двумя циклооктатетраеновыми ядрами. Благодаря конформационным изменениям ядер ЦОТ молекулы этих соединений являются структурно гибкими и в растворе могут подвергаться различным вибрационным инверсиям, что приводит к образованию конформаций «ванна — ванна», «ванна — кресло», «кресло — кресло». Такие внутримолекулярные колебания приводят к безызлучательным потерям энергии возбуждения, в результате чего растворы таких соединений практически не флуоресцируют. В кристаллическом состоянии конформационные изменения ЦОТ ограничены межмолекулярными взаимодействиями и стерическими эффектами упаковки, затрудняя внутримолекулярные колебания. Непланиарная структура молекул препятствует также межмолеку-

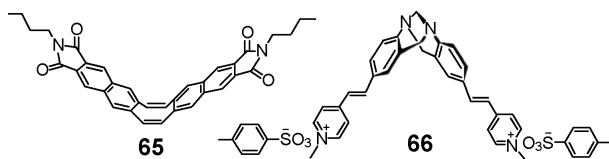
лярным π — π -стэкинг-взаимодействиям. В совокупности эти эффекты приводят к возникновению люминесценции в кристаллах этих соединений. Хотя в растворе они слабо люминесцируют, их сольватированные монокристаллы излучают в диапазоне 450—500 нм. Квантовые выходы эмиссии таких структур в случае соединений **63** в CHCl_3 , **64** в CH_2Cl_2



и **64** составляют 0,038, 0,06 и 0,071 соответственно, что в 380, 600 и 710 раз выше, чем в их растворах. Соединения **63** и **64** образуют порошки в твердом состоянии, которые вследствие вибрации кольца ЦОТ характеризуются очень слабой эмиссией.

Молекулы, состоящие из гибкого ядра ЦОТ, соединяющего две N-арилимидные группы через фенил-, нафтил- (**65**), антраценовые звенья, также являются представителями АИЭ-люминогенов [81], о чем свидетельствует отсутствие эмиссии в обычных растворителях и появление интенсивной флуоресценции в агрегированном состоянии в полосе с максимумом при 412 нм с квантовым выходом 0,17. Повышение интенсивности флуоресценции наблюдалось также при охлаждении раствора **65** в 2-метилтетрагидрофуране от 296 до 103 К с гипсохромным сдвигом максимума эмиссии до 393 нм.

Другое гибкое соединение, 2,8-(6Н,12Н-5,11-метанодиндобензо[*b,f*]диазоцинеилен)-ди(*n*-этил-N-метил-пиридиinium)дитосилат (**66**), также является типичным АИЭ-люминогеном [82]. Молекула **66** состоит из V-образного ядра и стирилпиридиновых блоков на каждой стороне, которые напоминают структуру стильбена. Спектр поглощения **66** прости-

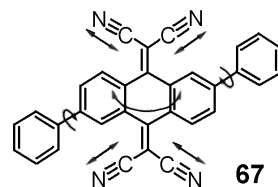


рается до 510 нм и имеет максимум при 400 нм, а в спектре флуоресценции раствора **66** в смеси ацетонитрил/толуол наблюдается полоса с максимумом при $\lambda_{\text{фл}} = 550$ нм, интенсивность которой с увеличением фракции толуола до 98 % возрастает в 225 раз вследствие образования агрегатов.

Ограничение внутримолекулярных движений

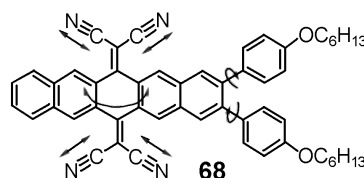
Данный механизм используется для объяснения происхождения эффекта АИЭ в соединениях, в которых нельзя четко разделить вращательные и колеба-

тельные движения. К ним относится, в частности, 1,1,1,1,2,2,2,2-тетрациано-(2,6-дифенил)-9,10-антрахинодиметан (**67**), в котором ядро соединено с двумя фенильными кольцами в положениях 2 и 6 и



который не люминесцирует в ацетонитриле и при незначительном добавлении воды. При увеличении содержания H_2O свыше 60 % наблюдается усиление эмиссии в 33 раза [83].

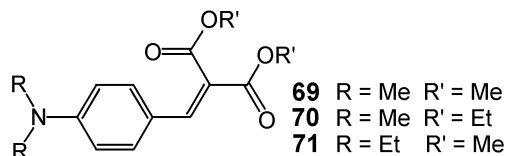
Соединение **68**, в котором ядро пентаценхинодиметана соединено с подобными фенильными груп-



пами, представляет структуру, также проявляющую свойства АИЭ-люминогена. Оно не флуоресцирует в растворе ТГФ, но излучает в смеси ТГФ/вода при содержании $\text{H}_2\text{O} \approx 70$ % об., способствующей образованию люминесцирующих наноагрегатов [84, 85].

Низкий квантовый выход люминесценции раствора 1,4-бис(9Н-карбазол-9-ил)фенилэтинил)бензола (**13**) в ТГФ (см. таблицу) связывают с очень быстрыми движениями, включающими вращение и/или вибрацию нескольких молекулярных фрагментов, что способствует эффективной безызлучательной деградации энергии возбуждения. Напротив, его кристаллизация уменьшает частоту происходящих молекулярных движений, что приводит к наблюдаемому усилению эмиссии в твердом состоянии [47].

4-Диалкиламино-2-бензилиденвые эфиры малоновой кислоты (**69—71**) в разбавленных растворах в толуоле обладают едва заметной эмиссией ($\phi \approx 0,001$)



с полосами в области $\lambda_{\text{фл}} = 429$ нм (**69**) и $\lambda_{\text{фл}} = 440$ нм (**70**) [86], но флуоресцируют с более высокими квантовыми выходами (до $\phi \approx 0,38$) в виде порошков, при этом наблюдается существенный красный сдвиг полос эмиссии до 468 и 473 нм. Значительное

увеличение квантового выхода **69** от 0,001 до 0,026 отмечали при переходе от ТГФ к более вязкому растворителю — полиэтиленгликолю. Усиление эмиссии происходит и при добавлении воды свыше 50 % об. к метанольному раствору **69**, что обусловлено агрегацией его молекул с образованием псевдо-нанокластеров, характеризующихся более интенсивной люминесценцией.

Кристаллические пленки **69** обладают ярко-синей эмиссией с максимумом при $\lambda_{\text{фл}} = 468$ нм и квантовым выходом 0,38. Напротив, его аморфные пленки демонстрируют только слабую сине-зеленую флуоресценцию ($\lambda_{\text{фл}} = 500$ нм) при комнатной температуре с квантовым выходом 0,01. Самый низкий квантовый выход ($\phi \approx 0,003$) отмечен для **69** в полиметилметакрилате (ПММА). Следует отметить, что при понижении температуры раствора **69**, а также при охлаждении пленки ПММА, содержащей в своем составе соединение **69**, интенсивность флуоресценции значительно возрастала [86]. Относительно слабая флуоресценция метанольного раствора **69** и более сильная его эмиссия в кристалле согласуются с результатами квантовохимических расчетов методами TD-DFT, CASSCF и ONIOM (QM:MM) [87].

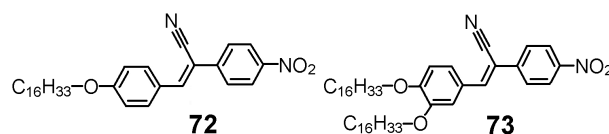
Флуоресцентные свойства агрегатов молекул J-типа

Объяснение того, как молекулярная упаковка влияет на фотофизические свойства агрегатов, предложено более пяти десятилетий назад в работе М. Каши [88], который показал, что кулоновское взаимодействие между двумя молекулами индуцирует спектральные сдвиги полос поглощения и вызывает изменения скорости излучательной деградации возбуждения таких молекул по сравнению со свободными молекулами. В J-агрегатах дипольные моменты выравниваются «от головы к хвосту», что приводит к батохромному смещению полос поглощения и увеличению скорости излучательной деградации энергии возбуждения [88]. J-агрегаты являются «строительными блоками» при формировании наночастиц, поэтому определяют эффективность их флуоресценции [35, 89—91]. Именно J-агрегаты, в которых молекулы расположены в направлении «голова — хвост», склонны проявлять относительно высокую эффективность флуоресценции [92, 93]. Как полагают авторы работ [89, 94—96], структура кристаллов органических соединений, состоящих из J-агрегатов, определяет их фотооптические свойства.

На примере мезоалкилзамещенных тиокарбонильных красителей показано [97], что этильная группа, как правило, способствует образованию J-агрегатов в водных растворах, а метильная — различных типов H*-агрегатов. Установлено также, что

введение многозарядного катиона Eu^{+3} в водные растворы красителей сдвигает равновесие в сторону агрегатов; мезо- CH_3 -замещенные красители формируют в основном H*-агрегаты, а мезо- C_2H_5 -замещенные — J-агрегаты. Следовательно, алкильная группа в мезоположении к полиметиновой цепи тиокарбонильных играет роль регулирующего агента в процессе агрегации из-за стереохимических эффектов и, таким образом, предопределяет морфологию и спектральные свойства сформированного агрегата [97].

Примерами соединений, которые проявляют усиленную флуоресценцию вследствие образования J-агрегатов во время золь-гель-фазового превращения, могут быть (Z)-3-(4-(гексадецилокси)фенил)-2-(4-нитрофенил)акрилонитрил (**72**) и (Z)-3-(3,4-бис(гексадецилокси)фенил)-2-(4-нитрофенил)акрилонитрил (**73**) [30], которые в чистом ТГФ излучают с

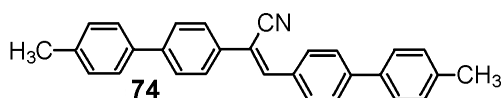


квантовым выходом $\sim 0,005$. Оба соединения желатинизируются в смеси ТГФ — вода и в ДМСО, а **73** при ультразвуковой обработке образует гель и в ацетоне с усилением интенсивности флуоресценции в 70 раз.

Значительное увеличение интенсивности эмиссии этих соединений наблюдали и при понижении температуры. Так, при охлаждении раствора **72** в ДМСО от 100 °С до комнатной температуры наблюдается гипсохромный сдвиг максимума излучения от 550 до 525 нм и 20-кратный рост его интенсивности. Флуоресценция горячего раствора **72** в смеси ТГФ — вода (60 °С) очень слабая. В результате охлаждения этого раствора максимум полосы флуоресценции смещался от 535 до 525 нм, а ее интенсивность увеличилась в 40 раз по сравнению с горячим раствором ТГФ — вода и в 90 раз относительно раствора той же концентрации в чистом ТГФ. В случае соединения **73** в горячем растворе ТГФ — вода (60 °С) слабая полоса его эмиссии при $\lambda_{\text{фл}} = 540$ нм претерпевала батохромный сдвиг до 574 нм при охлаждении раствора до комнатной температуры, что сопровождалось повышением интенсивности излучения в 7 раз.

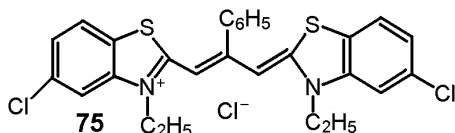
Влияние агрегации на эмиссию характерно и для соединений класса цианостильбенов [31], которые являются линейными π -сопряженными органическими люминофорами. Изменения спектрально-люминесцентных свойств 1-циано-транс-1,2-бис(4'-метилбифенил)этилена (**74**) авторы работы [18] объяс-

няют внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. Изолированные молекулы **74** в смеси растворителей с содержанием воды до 50 % практически не флуоресцируют ($\phi \approx 0,001$). Квантовый выход эмиссии повышается при добавлении 60 % объемных долей воды, когда начинается формирование сферических наночастиц **74** со средним размером 30—40 нм. При содержании воды 80 % квантовый выход флуоресценции возрастает почти в 700 раз ($\phi = 0,69$) относительно квантового выхода эмиссии **74** в чистом ТГФ, что также сопровождается батохромным сдвигом полосы излучения от $\lambda_{\text{фл}} = 455$ нм до $\lambda_{\text{фл}} = 488$ нм. Усиление флуоресценции



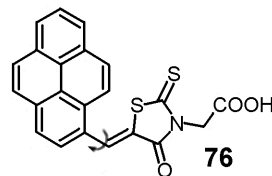
наночастиц **74** связывают с синергетическим эффектом планаризации и J-агрегацией [98]. Полуэмпирические расчеты AM1 подтвердили предположение о том, что агрегация способствует выравниванию плоскости молекул **74**, расширяет эффективную длину сопряжения и повышает силу осциллятора этой молекулы.

Усиление излучения в условиях, при которых возможно образование J-агрегатов, наблюдали при исследовании свойств 3,3'-диэтил-5,5'-дихлор-9-фенилтиакарбоцианина (**75**) [99]. В спектрах **75** в



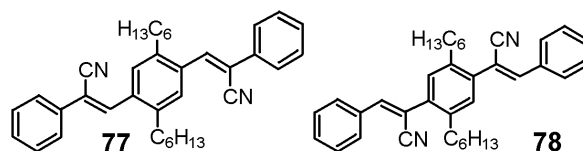
метаноле присутствуют две полосы поглощения с максимумами при 528 и 566 нм и полоса флуоресценции с максимумом при 582 нм, квантовый выход эмиссии составляет $\phi \approx 0,015$. При добавлении к метанольному раствору этого красителя водного раствора KCl, т. е. при создании условий для формирования J-агрегатов, в спектре поглощения сохраняется мономерная полоса при 566 нм, но появляется полоса с максимумом при 673 нм, которую связывают с поглощением J-агрегата **75**. В спектре излучения также присутствуют две полосы: при 673 нм, связанная с J-агрегатами, и 578 нм, которая соответствует мономерным формам флуорофора. Квантовый выход флуоресценции мономера, принятый в водном растворе за единицу, в метаноле составляет 0,015, при возбуждении светом с $\lambda = 575$ нм квантовый выход увеличивается в 10 раз, а при возбуждении квантами с $\lambda = 615$ нм — в 22 раза.

Описан эффект АИЭ представителя органических соединений донорно-акцепторного типа — пиренового производного роданинуксусной кислоты (**76**), который может образовывать частицы со средним



размером 50—60 нм, обладающие сильным излучением в красной области спектра [100]. В спектре поглощения раствора **76** в метаноле присутствуют две полосы — при 333 нм, типичная для пирена, и полоса ПЗ при 442 нм. При добавлении воды к метанольному раствору **76** полоса ПЗ смещается до 502 нм, что связывают с увеличением эффективной длины сопряжения вследствие планаризации молекулы, индуцированной агрегацией, и регистрируется плечо в области 531 нм, которое относят к формированию J-агрегатов **76**. В спектрах флуоресценции раствора **76** в метаноле наблюдается полоса при 542 нм, которая претерпевает батохромный сдвиг до 628 нм ($\Delta\lambda = 86$ нм) в смеси вода/метанол (9 : 1) вследствие формирования в ней наночастиц **76**. Количественная оценка соотношения интенсивности флуоресценции метанольного раствора и водно-метанольной смеси показывает, что с увеличением объемной доли воды до 70—90 % интенсивность эмиссии смешаного раствора возрастает в 4—40 раз соответственно. Квантовый выход люминесценции метанольного раствора **76** весьма низкий ($\phi = 0,004$), однако при добавлении воды до 90 % об., способствующей образованию наночастиц **76**, увеличивается до $\phi = 0,180$ [100].

1,4-бис(α' -Цианостирил)-2,5-ди-*пара*-гексилбензол (**77**) и 1,4-бис(β -цианостирил)-2,5-ди-*пара*-гексилбензол (**78**) являются яркими примерами стержнеподобных π -конъюгированных молекул, которые пред-



ставляют семейство фениленвиниленовых производных [34]. Большинство из них флуоресцируют в растворах с высокими квантовыми выходами, приближающимися к единице [101]. Олигофениленвинилены с электронодонорными и/или электроноакцепторными заместителями осаждаются из паровой фазы и раствора в виде ультратонких пленок или

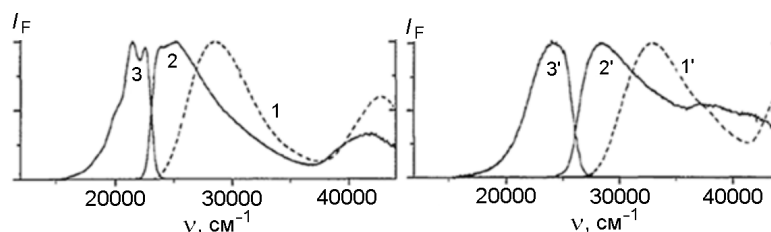


Рис. 15. Спектры поглощения растворов в дихлорметане (1, 1'), возбуждения флуоресценции (2, 2') и флуоресценции (3, 3') наноагрегатов или микрокристаллов **77** (1, 2, 3) и **78** (1', 2', 3'). Перепечатано с разрешения [102]. Copyright © 1996, Elsevier.

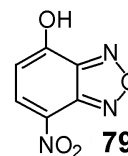
наночастиц размером 20—200 нм. Квантовый выход флуоресценции исходных олигомеров и их алкильных или оксиалкильных производных имеет высокое значение в растворах ($\phi \approx 0,5$), сильно снижающееся в пленках и наночастицах из-за образования Н-агрегатов. Однако введением в эти соединения флуоресцентных акцепторов квантовый выход эмиссии можно повысить до $\sim 0,7$. Кроме того, при увеличении вязкости среды, которая способствует торможению торсионного вращения молекулярных фрагментов и блокированию перехода молекулы в ПИСТ-состояние (скрученное состояние с переносом заряда), либо при переводе **77** и **78** в твердое состояние квантовый выход также повышается до $\sim 0,6$ вследствие образования J-агрегатов с высокой константой скорости излучения k_r , что характерно как для **77**, имеющего весьма слабую флуоресценцию в жидких растворах ($\phi \approx 2 \cdot 10^{-3}$) и высокий квантовый выход в агрегированном состоянии или пленках ($\phi \approx 0,6$), так и для **78**. Тушение люминесценции в этих соединениях в основном обусловлено стерическими факторами, вызванными сильным отклонением от планарности, что повышает индуцированную вращением безызлучательную дезактивацию. Как видно из рис. 15, полосы люминесценции **77** и **78** сильно смещены относительно положения их полос в спектрах поглощения, что указывает на менее скрученную конформацию в состоянии S_1 [34, 103].

Люминесценция пар органических ионов и комплексов переходных металлов

Пример АИЭ, вызванной агрегацией пар органических ионов, приведен в работе [104]. Флуоресцирующим фрагментом служила анионная форма 4-гидрокси-7-нитробензоксадиазола (**79**), NBDO^- , легко образующая соль с органическим катионом — тетрабутиламмонийбромидом (ТВАВ). В спектре поглощения недиссоциированного **79** присутствуют две полосы средней интенсивности с максимумами при 382 и 394 нм, положение которых зависит от природы растворителя. В хлороформе это соедине-

ние излучает очень слабо ($\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$) в полосе с максимумом при 554 нм.

Спектры поглощения $\text{ТВАВ}^+\text{NBDO}^-$ в УФ-диапазоне в различных растворителях очень близки к спектру иона NBDO^- , возникающего вследствие диссоциации **79** в воде при pH 5,0. В спектрах поглощения в видимой области наблюдаются полосы ПЗ с максимумами при 461 и 468 нм, интенсивность



которых в 3 раза выше, чем недиссоциированного **79**. Спектр излучения не зависит от длины волны возбуждения, что подтверждает наличие в растворе только одного излучающего центра. В спектре эмиссии присутствуют полосы с максимумами при 538 и 586 нм. Квантовый выход во всех органических растворителях $\sim 10^{-2}$ и $\sim 10^{-3}$ в воде. Низкий квантовый выход эмиссии аниона NBDO^- в H_2O можно объяснить тем, что ее молекулы являются тушителем возбужденного состояния NBDO^- . В присутствии соли $\text{ТВАВ}^+\text{NBDO}^-$, образующейся при смешивании растворов **79** и ТВАВ, наблюдалось усиление люминесценции, связанное с формированием флуоресцирующих микрокристаллов длиной до 60 мкм.

Кристаллы **79** слабо люминесцируют в полосе с максимумом 520 нм с квантовым выходом $6 \cdot 10^{-3}$, в то время как интенсивность эмиссии микрокристаллов $\text{ТВАВ}^+\text{NBDO}^-$ значительно выше. Она проявляется в полосе с максимумом при 543 нм, независимо от длины волны возбуждения, с квантовым выходом $4,7 \cdot 10^{-2}$. Поскольку природа органического катиона может быть легко изменена, такие системы представляют интерес для разработки новых органических люминофоров в виде микро- и наночастиц, которые должны излучать флуоресценцию в твердом состоянии и, возможно, в водной среде.

В литературе сравнительно мало уделяется внимания АИЭ металлоорганических и координацион-

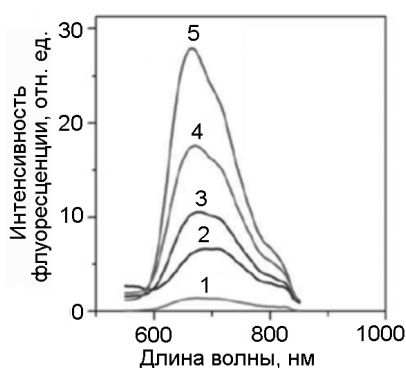
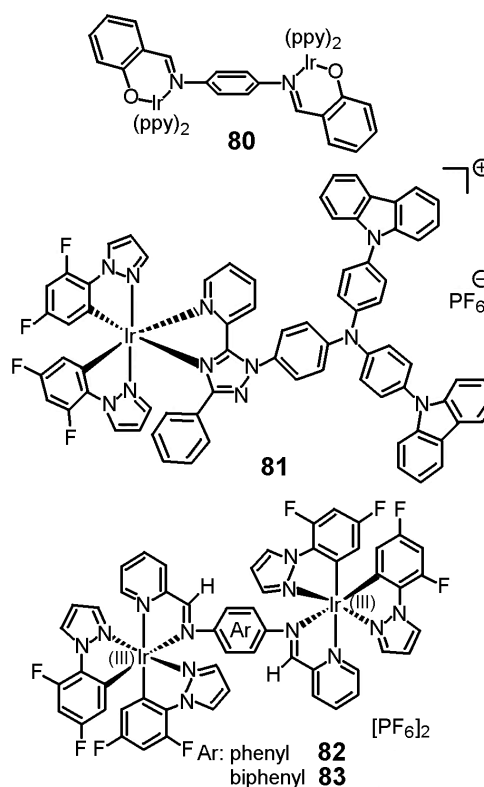


Рис. 16. Спектры флуоресценции **82** в смеси $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ при содержании воды 0—50 (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4) и 90 % об. (5) при комнатной температуре. Перепечатано с разрешения [110]. Copyright © 2014, The Royal Society of Chemistry.

ных соединений. Для большинства комплексов переходных металлов преобладающим процессом излучения является фосфоресценция [105], причем для ряда таких соединений, в том числе комплексов $\text{Re}(\text{I})$, $\text{Ir}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Au}(\text{I})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{I})$, обнаружено явление индуцированной агрегацией фосфоресцентной эмиссии. Как и в случае органических соединений, квантовый выход эмиссии комплексов металлов возрастает в слабых растворителях, где формируются высокофосфоресцирующие наноагрегаты, которые могут быть активными компонентами различных устройств — био- и хемосенсоров, оптоэлектронных приборов и др. [106].

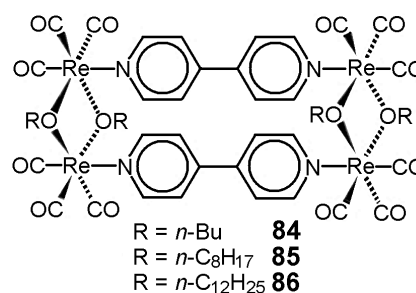
На сегодняшний день хорошо исследованы лишь несколько комплексов иридия, обладающих агрегационно-индуцированной фосфоресцентной эмиссией (АИФЭ) [107]. В работе [108] приведены данные о свойствах электронейтрального биядерного комплекса иридия(III) **80**, характеризующегося АИФЭ. В работе [109] сообщается об ионном моноядерном комплексе $\text{Ir}(\text{III})$ **81**, который проявляет этот же эффект.

Биядерные комплексы иридия с дииминовыми лигандами (**82**, **83**), которые способны связывать два металлических центра, также представляют потенциал для АИФЭ [110]. В электронных спектрах **82** и **83** доминирующие полосы поглощения в диапазоне 200—300 нм обусловлены спин-разрешенными $\pi-\pi^*$ -переходами лигандов. Слабое поглощение в видимой области при 350 нм связывают с переносом заряда как металл — лиганд, так и лиганд — лиганд, что характерно для комплексов $\text{Ir}(\text{III})$. При фотовозбуждении **82** и **83** почти не излучают в растворе CH_3CN , а в пленке проявляют интенсивную эмиссию при комнатной температуре с $\lambda_{\text{эм}} = 644$ и 692 нм соответственно. Таким образом, **83** является одним из



длинноволновых эмиссионных ионных комплексов $\text{Ir}(\text{III})$. Комплексы **82** (рис. 16) и **83** в чистом ацетонитриле проявляют слабое излучение, однако при увеличении содержания воды более 60 % интенсивность эмиссии заметно возрастает. Квантовые выходы эмиссии **82** и **83** в тонкой пленке составляют 0,37 и 0,26 соответственно.

Проявление эффекта АИЭ наблюдали и в случае ренийсодержащих красителей (**84—86**) [111]. Истин-

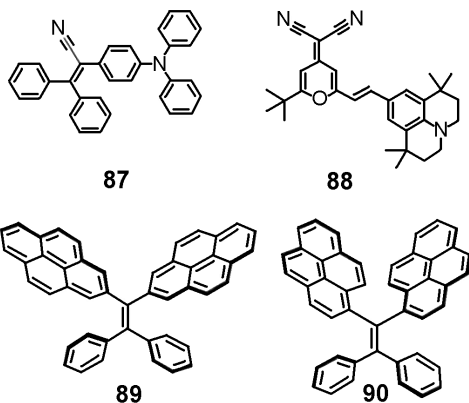


ные растворы этих соединений не излучают, однако в умеренно растворяющих средах они образуют люминесцирующие супрамолекулярные агрегаты. Так, квантовый выход фотолуминесценции **86** в ацетонитриле низок ($\phi = 0,39 \cdot 10^{-3}$), но в смеси $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 9) возрастает в 17 раз ($\phi = 6,54 \cdot 10^{-3}$), при этом максимум полосы излучения претерпевает гипсохромный сдвиг от 666 до 602 нм.

Использование явления агрегационно-индуцированной эмиссии

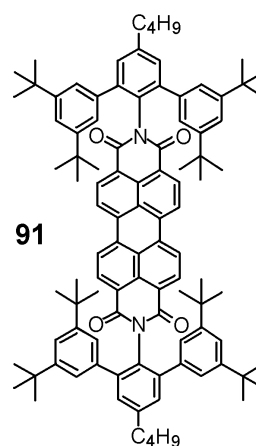
Люминесцентные солнечные концентраторы. Красители первого поколения — кумарины, перилены, родамины и др., используемые в люминесцентных солнечных концентраторах (ЛСК), имеют ряд недостатков, в частности концентрационное тушение люминесценции, малые стоксовы сдвиги, что существенно ограничивает эффективность ЛСК на их основе [112]. Более перспективными материалами при создании ЛСК являются флуорофоры, проявляющие индуцированную агрегацией эмиссию [113—115]. Они менее восприимчивы к тушению флуоресценции при высоких концентрациях, что способствует эффективному переносу энергии в пленках ПММА [116]. Такие процессы выявлены, например, при использовании в качестве донора энергии 2-(4-(дифениламино)фенил)-3,3-дифенилакрилонитрила (**87**), проявляющего эффект АИЭ при высоких концентрациях, и акцептора — высокоэффективного люминофора красителя 4-(дицианометил)-2-*трет*-бутил-6-(1,1,7,7-тетраметилюлолидин-9-енил)-4Н-пирана (**88**) с низкой концентрацией.

ЛСК, изготовленные на основе дифенилэтенон гем-пирена (**89, 90**), продемонстрировали хорошую производительность и высокий квантовый выход в



аморфном и в кристаллическом состоянии 0,14 и 0,39 для **89** и 0,39 и 0,55 для **90** соответственно [113]. ЛСК, в которых использовалась смесь изолированного светопоглотителя N,N-(2,6-бис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-4-бутилфенил)-перилена димиды **91**, проявляющего свойства АИЭ, и периленового красного (LR305), увеличивают эффективность преобразования солнечного света с 0,68 для индивидуального периленового красного до 0,72 для смеси [117—119].

Оптоэлектронные приложения. В настоящее время синтезированы АИЭ-люминогены со спектрами испускания, охватывающими весь видимый и



даже ближний ИК-диапазон, с квантовыми выходами люминесценции в твердом состоянии до единицы [120—122]. На основе таких соединений созданы органические светодиоды, обладающие как монохроматическим красным, зеленым и синим излучением, так и излучением белого цвета [123, 124]. АИЭ-соединения с замедленной флуоресценцией, молекулы которых состоят из карбазолил- и фенотиазинил-замещенных бензофенона, используются для получения однокомпонентных АИЭ-люминогенов, излучающих белый свет, что демонстрирует большой потенциал в разработке простых и эффективных устройств, излучающих белый свет [125].

Другая область исследований, в которой может быть использован потенциал АИЭ-люминогенов — это жидкокристаллические дисплеи [126]. Как известно, жидкие кристаллы являются неэмиссионными соединениями и требуют подсветки для экранных дисплеев со сложной конструкцией и высоким энергопотреблением. Практически любой дисплей такого типа имеет активную матрицу из транзисторов, с помощью которых формируется изображение, слой жидких кристаллов со светофильтрами, выборочно пропускающих свет, и систему подсветки (как правило, из светодиодов). Последняя необходима для показа цветных изображений. Жидкие кристаллы на основе АИЭ-систем показывают яркое излучение в твердом состоянии, особенно в высокоупорядоченном кристаллическом состоянии, что предоставляет уникальную возможность изготовления светоизлучающих ЖК-дисплеев упрощенных конструкций при более низком энергопотреблении. Циркулярно-поляризованная люминесценция (CPL) обеспечивает возможность передачи стереохимической, конформационной и трехмерной структурной информации, что крайне необходимо для 3D-дисплеев. В отличие от традиционных материалов такого типа с эффектом тушения флуоресценции, АИЭ-активные материалы с CPL демонстрируют интенсивную флуоресценцию, сильные сигналы кругового ди-

хроизма и большие коэффициенты диссимметрии CPL в пленках, которые имеют большое значение для дальнейшего совершенствования 3D-дисплеев [127].

Мониторинг окружающей среды. Обнаружение ионов различных соединений является одной из основных задач мониторинга окружающей среды, поскольку они играют важную роль в физиологической деятельности и биологических системах. На основе кумарина и α -цианостильбена синтезирован селективный и чувствительный зонд для обнаружения ионов Hg^{2+} , основанный на эффекте АИЭ, обладающий слабой флуоресценцией в растворах и усиленной эмиссией в твердом состоянии, которая вызвана образованием эксимеров вследствие π — π -стэкинг-взаимодействия кумариновых групп [128].

В работе [129] описан флуоресцентный зонд — основание Шиффа — *N,N'*-пропилен-*бис*(салицилимин) (*salpn*) для определения ионов Al^{3+} с пределом обнаружения до $1,24 \cdot 10^{-3}$ ммоль. На основе *salpn* методом пересадки получены флуоресцентные органические наночастицы (ФОН) сферической формы размером 100 нм, которые могут действовать как хемосенсоры. Наблюдаемое усиление интенсивности люминесценции *salpn*-ФОН в присутствии Al^{3+} может быть отнесено к усиленной хелатированию флуоресценции рецептора, связанного с Al^{3+} , который налагает жесткость на систему, а также с образованием агрегатов J-типа.

На основе производных тетрафенилимидазола, которые могут образовывать ФОНы с характеристиками АИЭ, синтезирован 2-(4-(1,4,5-трифенил-1H-имидазол-2-ил)бензилиден)малонитрил (ТВМ) для селективного обнаружения сульфитов в воздухе, пищевых продуктах, в биологических системах. Это соединение при использовании поверхностно-активного вещества бромида цетилтриметиламмония может быть собрано в хорошо организованные наночастицы, которые составляют основу флуоресцентного наносенсора с быстрым откликом (15 с), высокой селективностью и чрезвычайно низким пределом обнаружения (7,4 нМ) сульфита в различных средах [130].

2-(2'-Гидроксифенил)бензимидазол (ГФБИ) является активным АИЭ-флуорофором и демонстрирует при агрегации в 4 раза более интенсивную эмиссию по сравнению с водным раствором. Проницаемость агрегированных структур внутрь живых клеток делает ГФБИ эффективной системой для изучения клеточного деформирования, так как мономерные соединения не дают какой-либо видимой флуоресценции внутри клеток [131].

2-(*трет*-Илиминетил)хинолин-8-ол (НЛ), обладающий эффектом АИЭ, является хемосенсором для обнаружения ионов Zn^{2+} в составе комплекса ZnL_2 с

высокой селективностью и чувствительностью в водной среде. ZnL_2 флуоресцирует и в твердом состоянии. Интенсивность эмиссии ZnL_2 в смеси ТГФ/ H_2O возрастает в 178 раз при увеличении фракции воды от 60 до 75 %, по-видимому, из-за образования J-агрегатов, а квантовый выход эмиссии достигает 0,33 (в чистом ТГФ $\phi = 0,029$). Кроме того, НЛ может эффективно обнаруживать внутриклеточные ионы $\text{Zn}(\text{II})$ благодаря связанному с процессом ESIPT свойству АИЭ ZnL_2 в смешанном растворителе [132].

Разработаны АИЭ-зонды для обнаружения ионов CN^- [133], системы на основе АИЭ продемонстрировали также перспективность их использования при обнаружении и других экологически важных веществ, таких как углекислый газ [134], первичные амины [135] и сероводород [136].

В последнее время тушение флуоресценции АИЭ-люминогенов различными электронными рецепторами открыло дополнительные возможности для мониторинга 2,4,6-тринитротолуола [137] и даже бактерий и токсинов, что было подчеркнуто на Фарадеевском обсуждении в связи с их практическим применением [138].

Биологические и биомедицинские применения. Использование флуоресцентных зондов, основанных на традиционных флуорогенах, осложнено эффектами тушения флуоресценции, что обуславливает их невысокую избирательность и низкую чувствительность. Выявление природы эффекта АИЭ мотивировало разработку световых АИЭ-зондов с высоким соотношением сигнал/шум для мониторинга биологических процессов [139, 140]. Первое поколение АИЭ-зондов для биологического зондирования основано на изменениях флуоресценции водорастворимых АИЭ-люминогенов из-за протекания процессов ассоциации/диссоциации с аналитами, которые были использованы для изучения активности ферментов и скрининга ингибиторов. Изобретение специальных АИЭ-биообразователей, таких как пептидные АИЭ-конъюгаты, позволило осуществлять непрерывный мониторинг в реальном времени клеточного апоптоза и создавать биомаркеры раковых клеток [141, 142]. Этот принцип также привел к быстрому развитию различных зондов для обнаружения и отслеживания различных биомолекул и малых молекул *in vitro* и *in vivo* [143—145]. С помощью уникальной конструкции АИЭ-фотосенсибилизаторов, световой АИЭ-зонд сразу же трансформируется в терапевтический зонд, который производит одновременное зондирование, визуализацию и терапию [146, 147]. В отличие от традиционных фотосенсибилизаторов, у которых в агрегированном состоянии происходит тушение флуоре-

сценции и малоэффективная генерация активных форм кислорода, АИЭ-фотосенсибилизаторы в виде наноагрегатов демонстрируют более интенсивную флуоресценцию, что позволяет накапливать более высокие концентрации активного кислорода.

Разработаны световые зонды с активируемой фотоактивностью для целенаправленной абляции раковых клеток [146, 148, 149]. Аналогичные зонды также оказались эффективными для обнаружения, визуализации и абляции бактерий [150, 151].

С использованием ярко выраженного излучения АИЭ-люминогенов в агрегированном состоянии созданы АИЭ-точки, которые представляют собой очень мелкие органические наночастицы с различными функциональными возможностями, демонстрирующие высокую яркость, сильное сопротивление фотообесцвечиванию и отличную биосовместимость, что успешно используется в адресной клеточной и субклеточной визуализации, а также отслеживании раковых клеток *in vitro* и *in vivo* [152—155]. Недавняя разработка АИЭ-точек с излучением в ближней ИК-области открыла новые расширенные возможности для визуализации, операционной хирургии и терапии [156].

Заключение

Рассмотренные в настоящем обзоре результаты исследования явления агрегационно-индуцированной эмиссии демонстрируют их безусловную важность для развития фотоники органических молекул и наноструктур, более глубокого понимания механизмов, приводящих к радиационному расходованию энергии фотовозбуждения в агрегированном состоянии, расшифровке природы безызлучательных процессов, приводящих к тушению люминесценции как в растворах, так и в различных агрегатах органических соединений и др. Хотя эти фундаментальные фотофизические процессы и рассматривались до появления концепции АИЭ и предложены механизмы, объясняющие эффект агрегативного тушения флуоресценции, представляется, что в настоящее время должны быть построены новые общие модели для интерпретации процессов АИЭ. В обзоре акцентировано внимание на трех основных механизмах АИЭ, однако их следует рассматривать как элементы единого рабочего механизма АИЭ — ограничения внутримолекулярных движений. Механистическую картину процесса АИЭ можно представить как ограничение динамических внутримолекулярных движений, известных как низкочастотные колебательные и вращательные моды энергии реорганизации, принимающих участие в безызлучательном рассеивании энергии возбужденного состояния АИЭ-люминогена. Вследствие ограничения таких

движений повышается эффективность радиационных каналов диссипации энергии электронного возбуждения и возрастает интенсивность эмиссии.

Обладает ли люминоген эффектом АИЭ, во многом зависит от конформационной гибкости и амплитуды движений его молекул. Затухание эмиссии растворов — ключевой фактор в процессе АИЭ структурно гибкого люминогена, что является результатом потребления энергии, вызванного внутримолекулярными движениями. АИЭ-люминогены, как правило, являются непланарными молекулами, не проявляющими люминесцентных свойств в изолированном состоянии, поэтому еще недавно считалось общепринятым, что плохой эмиттер света в растворенном состоянии не может эффективно излучать в твердом состоянии. Однако явление АИЭ свидетельствует, что такое толкование не обязательно правильно. Слабый излучатель в разбавленном растворе может быть эффективным эмиттером в твердом состоянии. Это расширяет возможности поиска эффективных светоизлучающих твердотельных материалов, которые могут быть использованы при изготовлении полезных новых нанофотонных устройств различного функционального назначения.

В последнее время наблюдается экспоненциальный рост теоретических и прикладных исследований явления АИЭ, что открывает широкие перспективы его практического использования. С точки зрения дизайна новых материалов, обладающих эффектом АЭИ, намечается тенденция перехода от синтеза простых АИЭ-молекул к более функционализированным структурам, комбинации органических АИЭ-люминогенов с другими органическими и неорганическими компонентами или строительными блоками на молекулярном и мезоскопическом уровнях для создания многогранных люминогенов, таких как металлические органические каркасы на основе АИЭ-люминогенов и АИЭ-металлокомплексов. Рациональное конструирование, особенно модульных гибридных структур, может привести к созданию передовых функциональных материалов и систем с еще большим потенциалом их использования в энергетических устройствах, мониторинге окружающей среды, биомедицинских исследованиях, в том числе для визуализации *in vitro* и *in vivo* биологических структур (органелл, клеток, тканей и т. п.) и исследования клеточных процессов (апоптоз, метастазы и др.). Вместе с тем представляется важным выяснение основных механизмов функционирования новых материалов и систем, взаимосвязи между их структурой и свойствами, понимание природы факторов, оказывающих влияние на молекулярную укладку и полиморфизм образующихся наноструктур, определяющих их АИЭ-свойства и др.

Таким образом, АИЭ-люминогены оказались простыми, но очень полезными компонентами ряда нанофотонных систем, инструментами в мониторинге многих важных физических и биологических процессов. В ближайшие несколько лет, по-видимому, можно ожидать, что это направление в фотонике органических соединений и наноструктур будет эффективно развиваться и полученные результаты исследований смогут найти применение при решении сложных проблем, которые не могут быть решены с помощью традиционных стратегий.

Литература

1. *Gaponenko S. V.* Optical properties of semiconductor nanocrystals. — Cambridge : Univ. press, 1998.
2. *Semiconductor nanocrystal quantum dots. Synthesis, assembly, spectroscopy, and applications / Ed. by A. Rogach.* — New York : Springer, 2008.
3. *Lakowicz J., Geddes C., Gryczynski I. et al.* // *J. Fluoresc.* — 2004. — **14**, N 4. — P. 425—441.
4. *Murphy C. J., Sau T. K., Gole A. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — **109**, N 29. — P. 13857—13870.
5. *Stewart M. E., Anderton C., Thompson Lucas B. et al.* // *Chem. Rev.* — 2008. — **108**, N 2. — P. 494—521.
6. *Botzung-Appert E., Monnier V., Ha Duong T. et al.* // *Chem. Mater.* — 2004. — **16**, N 9. — P. 1609—1611.
7. *Kim H. Y., Bjorklund T. G., Lim S.-H., Bardeen C. J.* // *Langmuir.* — 2003. — **19**. — P. 3941—3946.
8. *Wenus J., Ceccarelli S., Lidzey D. G. et al.* // *Org. Electron.* — 2007. — **8**, N 2/3. — P. 120—126.
9. *Luo J., Xie Z., Tang B. Z. et al.* // *Chem. Commun.* — 2001. — N 18. — P. 1740—1741.
10. *Chen J., Law Ch. C. W., Tang B. Z. et al.* // *Chem. Mater.* — 2003. — **15**, N 7. — P. 1535—1546.
11. *Chen J., Xie Z., Tang B. Z. et al.* // *Macromolecules.* — 2003. — **36**, N 4. — P. 1108—1117.
12. *Vonnegut C. L., Tresca B. W., Johnson D. W. et al.* // *Chem. Asian J.* — 2015. — **10**, N 3. — P. 522—535.
13. *Deans R., Kim J., Machacek M. R. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2000. — **122**, N 35. — P. 8565—8566.
14. *Belton C., O'Brien D. F., Blau W. J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — **78**, N 8. — P. 1059—1061.
15. *Zhao C. H., Sakuda E., Wakamiya A., Yamaguchi S.* // *Chem. Eur. J.* — 2009. — **15**, N 40. — P. 10603—10612.
16. *Fu H.-B., Yao J.-N.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2001. — **123**, N 7. — P. 1434—1439.
17. *An B.-K., Kwon S.-K., Jung S.-D. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2002. — **124**, N 48. — P. 14410—14415.
18. *Liu Y., Youhong Tang Y., Barashkov N. N. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2010. — **132**, N 40. — P. 13951—13953.
19. *Barashkov N. N., Sakhno Yu. E., Granchak V. M. et al.* // Intern. conf. «Modern physical chemistry for advanced materials», Kharkiv, Ukraine, June 26—30, 2007. <http://www.certh.gr/dat/F5BD8DC3/file.pdf>.
20. *Yuning Hong, Jacky W. Y. Lam, Ben Zhong Tang* // *Chem. Soc. Rev.* — 2011. — **40**, N 11. — P. 5361—5388.
21. *Ishchenko A. A., Shapovalov S. A.* // *J. Appl. Spectrosc.* — 2004. — **71**, N 5. — P. 605—629.
22. *Некрасов А. Д., Шапиро Б. И., Толмачев А. И. и др.* // *Химия высоких энергий.* — 2011. — **45**, № 6. — С. 563—569.
23. *McRae E. G., Kasha M.* // *J. Chem. Phys.* — 1958. — **28**, N 4. — P. 721—722.
24. *Ibrayev N. Kh., Yeroshina S. A., Ishchenko A. A., Mushkalo I. L.* // *Mol. Cryst. Liq. Crystals.* — 2005. — **427**, N 1. — P. 139—147.
25. *Ibraev N. Kh., Ishchenko A. A., Karamysheva R. Kh., Mushkalo I. L.* // *J. Lumin.* — 2000. — **90**, N 3/4. — P. 81—88.
26. *Kasai H., Yoshikawa Y., Seko T. et al.* // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* — 1997. — **294**, N 1. — P. 173—176.
27. *Kasai H., Kamatani H., Okada S. et al.* // *Jap. J. Appl. Phys.* — 1996. — **35**, Pt. 2, N 2B. — P. L221—L223.
28. *Kasai H., Kamatani H., Yoshikawa Y. et al.* // *Chem. Lett.* — 1997. — **26**, N 11. — P. 1181—1182.
29. *Komai Y., Kasai H., Hirakoso H. et al.* // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* — 1998. — **322**, N 1. — P. 167—172.
30. *Xu Y., Xue P., Xu D. et al.* // *Org. and Biomol. Chem.* — 2010. — **8**, N 19. — P. 4289—4296.
31. *Martínez-Abadía M., Robles-Hernández B., de la Fuente M. R. et al.* // *Adv. Mater.* — 2016. — **28**, N 31. — P. 6586—6591.
32. *Xing-Liang Peng, Sergi Ruiz-Barragan, Ze-Sheng Li et al.* // *J. Mater. Chem. C.* — 2016. — **4**, N 14. — P. 2802—2810.
33. *Martínez-Abadía M., Varghese S., Giménez R., Ros M. B.* // *J. Mater. Chem. C.* — 2016. — **4**, N 14. — P. 2886—2893.
34. *Oelkrug D., Tompert A., Gierschner J. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — **102**, N 11. — P. 1902—1907.
35. *Souza M. M., Rumbles G., Gould I. R. et al.* // *Synth. Met.* — 2000. — **111/112**. — P. 539—543.
36. *Zhao C., Wang Z., Yang Y. et al.* // *Cryst. Growth and Des.* — 2012. — **12**, N 3. — P. 1227—1231.
37. *Fuke Wang, Ming-Yong Han, Khine Yi Mya et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2005. — **127**, N 29. — P. 10350—10355.
38. *Ito F., Sagawa T., Koshiyama H.* // *Res. Chem. Intermed.* — 2015. — **41**, N 9. — P. 6897—6906.
39. *Барашков Н. Н., Сахно Т. В., Нурмухаметов Р. Н., Хасель О. А.* // *Успехи химии.* — 1993. — **66**, № 6. — С. 579—593.
40. *Ito F., Kakiuchi T., Sakano T., Nagamura T.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2010. — **12**, N 36. — P. 10923—10927. doi: 10.1039/c003023f
41. *Penn R. L., Banfield J. F.* // *Science.* — 1998. — **281**, N 5379. — P. 969—971.
42. *Qian Y., Li S., Zhang G. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* — 2007. — **111**, N 21. — P. 5861—5868.
43. *Li Qiang Yan, Zhi Neng Kong, Yong Xia, Zheng Jian Qi* // *New J. Chem.* — 2016. — **40**, N 8. — P. 7061—7067.

44. *Li S., He L., Xiong F. et al.* // J. Phys. Chem. B. — 2004. — **108**, N 30. — P. 10887—10892.
45. *Feng C., Li J., Han X. et al.* // Faraday Discuss. — 2017. — **196**. — P. 163—176.
46. *Hu R., Lager E., Aguilar-Aguilar A.* // J. Phys. Chem. C. — 2009. — **113**, N 36. — P. 15845—15853.
47. *Aguilar-Granda A., Pérez-Estrada S., Roa A. E. et al.* // Cryst. Growth and Des. — 2016. — **16**, N 6. — P. 3435—3442. doi: 10.1021/acs.cgd.6b00395.
48. *Kai Li, Yang Zhang, Bing Qiao et al.* // RSC Adv. — 2017. — **7**, N 48. — P. 30229—30241.
49. *Behera S. K., Murkherjee A., Sadhuragiri G. et al.* // Faraday Discuss. — 2017. — **196**. — P. 71—90.
50. *Manikandan I., Chang C. H., Chen C. L.* // Spectrochim. acta A. — 2017. — **182**. — P. 58—66.
51. *Han M., Cho S. J., Norikane Y. et al.* // Chemistry. — 2016. — **22**, N 12. — P. 3971—3975.
52. *Mei J., Leung N. L., Kwok R. T. et al.* // Chem. Rev. — 2015. — **115**, N 21. — P. 11718—11940.
53. *Liu B., Zhang R.* // Faraday Discuss. — 2017. — **196**. — P. 461—472.
54. *Hong Y., Lam J. W. Y., Tang B. Z.* // Chem. Commun. — 2009. — N 29. — P. 4332—4353.
55. *Bhongale C. J., Chang C.-W., Diao E. W.-G. et al.* // Chem. Phys. Lett. — 2006. — **419**, N 4—6. — P. 444—449.
56. *Сахно Т. В., Короткова И. В., Хахель О. А.* // Теорет. и эксперим. химия. — 1996. — **32**, № 4. — С. 247—250. — [Theor. Exp. Chem. — 1996. — **32**, N 4. — P. 217—220 (Engl. Transl.).]
57. *Sakhno T. V., Korotkova I. V., Khakhel' O. A.* // Funct. Mater. — 1996. — **3**, N 4. — P. 502—505.
58. *Сахно Т. В., Короткова И. В., Бараишков Н. Н.* // Журн. физ. химии. — 1997. — **71**, № 5. — С. 861—863.
59. *Nie H., Hu K., Cai Y. et al.* // Mater. Chem. Front. — 2017. — **1**, N 5. — P. 1125—1129.
60. *Fan Bu, Erjing Wang, Qian Peng et al.* // Chem. Eur. J. — 2015. — **21**, N 1. — P. 1—11.
61. *Gierschner J., Luer L., Milián-Medina B. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**, N 16. — P. 2686—2697.
62. *Egelhaaf H.-J., Brun M., Reich S., Oelkrug D.* // J. Mol. Struct. — 1992. — **267**, N 4. — P. 297—302.
63. *Zhang Y., Kong L., Shi J. et al.* // Chin. J. Chem. — 2015. — **33**, N 7. — P. 701—704.
64. *Zhang Y., Mao H., Kong L. et al.* // Dyes and Pigments. — 2016. — **133**. — P. 354—362.
65. *Мирочник А. Г., Федоренко Е. В., Гиззатулина Д. Х., Карасев В. Е.* // Журн. физ. химии. — 2007. — **81**, № 11. — С. 2096—2099.
66. *Tikhonov S. A., Vovna V. I., Osmushko I. S. et al.* // Spectrochim. acta A. — 2018. — **189**. — P. 563—570.
67. *Xu X., Chen S., Li L. et al.* // J. Mater. Chem. — 2008. — **18**, N 22. — P. 2555—2561.
68. *Rajagopal S. K., Philip A. M., Nagarajan K., Hariharan M.* // Chem. Commun. — 2014. — **50**, N 63. — P. 8644—8647.
69. *Rajagopal S. K., Reddy V. S., Hariharan M.* // Cryst. Eng. Commun. — 2016. — **18**, N 27. — P. 5089—5094.
70. *Самсонова Л. Г., Селиванов Н. И., Копылова Т. Н.* // Оптика и спектроскопия. — 2014. — **116**, № 1. — С. 79—84.
71. *Ferrer M. L., del Monte F.* // J. Phys. Chem. B. — 2005. — **109**, N1. — P. 80—86.
72. *Quian G., Dai B., Luo M. et al.* // Chem. Mater. — 2008. — **20**, N 19. — P. 6208—6216.
73. *Tang W., Xiang Y., Tong A.* // J. Org. Chem. — 2009. — **74**, N 5. — P. 2163—2166.
74. *Xia Cao, Xi Zeng, Lan Mu. et al.* // Sensors and Actuators B. — 2013. — **177**. — P. 493—499.
75. *Xiao H., Chen K., Cui D. et al.* // New J. Chem. — 2014. — **38**, N 6. — P. 2386—2393.
76. *Niu C., Zhao L., Fang T. et al.* // Langmuir. — 2014. — **30**, N 9. — P. 2351—2359.
77. *Li J., Yang W., Zhou W. et al.* // RSC Adv. — 2016. — **6**, N 42. — P. 35833—35841.
78. *Luo J., Song K., Gu F. L. et al.* // Chem. Sci. — 2011. — **2**, N 10. — P. 2029—2034.
79. *Leung N. L. C., Xie N., Yuan W. et al.* // Chem. Eur. J. — 2014. — **20**, N 47. — P. 15349—15353.
80. *Nishiuchi T., Tanaka K., Yoshiyuki Kuwatani Y. et al.* // Chem. Eur. J. — 2013. — **19**, N 13. — P. 4110—4116.
81. *Yuan C., Saito S., Camacho C. et al.* // Chem. Eur. J. — 2014. — **20**, N 8. — P. 2193—2200.
82. *Yuan C.-X., Tao X.-T., Ren Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2007. — **111**, N 34. — P. 12811—12816.
83. *Liu J., Meng Q., Zhang X. et al.* // Chem. Commun. — 2013 — **49**, N 12. — P. 1199—1201.
84. *Kamaldeep K. S. N., Kaur S., Bhalla V. et al.* // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 22. — P. 8369—8375.
85. *Kaur S., Gupta A., Bhalla V. et al.* // J. Mater. Chem. C. — 2014. — **2**, N 35. — P. 7356—7363.
86. *Cariati E., Lanzani V., Tordin E. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2011. — **13**, N 40. — P. 18005—18014.
87. *Bin Wang, Xiaojuan Wang, Wenliang Wang, Fengyi Liu* // J. Phys. Chem. C. — 2016. — **120**, N 38. — P. 21850—21857.
88. *Hestand N. J., Spano F. C.* // Account. Chem. Res. — 2017. — **50**, N 2. — P. 341—350.
89. *Gruszecki W. I.* // J. Biol. Phys. — 1991. — **18**, N 2. — P. 99—109.
90. *Gruszecki W. I., Zelent B., Leblanc R. M.* // Chem. Phys. Lett. — 1990. — **171**, N 5/6. — P. 563—568.
91. *Ramesh N., Patnaik A.* // J. Phys. Chem. C. — 2016. — **120**, N 3. — P. 1909—1917.
92. *Muenter A. A., Brumbaugh D. V., Apolito J. J. et al.* // J. Phys. Chem. — 1992. — **96**, N 7. — P. 2783—2790.
93. *Gierschner J., Park S. Y.* // J. Mater. Chem. C. — 2013. — **1**, N 37. — P. 5818—5832.
94. *Николенко Л. М., Иванчихина А. В.* // Химия высоких энергий. — 2010. — **44**, № 6. — С. 1—9.
95. *Bhattacharyya B., Kundu A., Das A. et al.* // RSC Adv. — 2016. — **6**, N 26. — P. 21907—21916.

96. Носова Д. А., Зароченцева Е. П., Высоцкая С. О. и др. // Оптика и спектроскопия. — 2014. — **117**, № 6. — С. 907—913.
97. Shapiro B. I., Sokolova L. S., Kuz'min V. A. et al. // Nanotechnologies in Russia. — 2012. — **7**, N 5/6. — P. 205—212.
98. An B.-K., Gierschner J., Park S. Y. // Account. Chem. Res. — 2012. — **45**, N 4. — P. 544—554.
99. Ozcelik S., Akins D. L. // J. Phys. Chem. B. — 1999. — **103**, N 42. — P. 8926—8929.
100. Zhang B., Diao W., Bi C. et al. // J. Fluoresc. — 2012. — **22**, N 1. — P. 1—7.
101. Sakhno T. V., Korotkova I. V., Barashkov N. N., Ferraris J. P. // SPIE, Partenit, Crimea, Ukraine, 5—10 October, 1997. — 3488. — P. 284—292.
102. Oelkrug D., Tompert A., Egelhaaf H.-J. et al. // Synth. Met. — 1996. — **83**, N 3. — P. 231—237.
103. Lange F., Hohnholz D., Leuze M. et al. // Synth. Met. — 1999. — **101**, N 1. — P. 652—653.
104. Lam?re J. F., Saffon N., Santos I. D., Fery-Forgues S. // Langmuir. — 2010. — **26**, N 12. — P. 10210—10217.
105. Ravotto L., Ceroni P. // Coord. Chem. Rev. — 2017. — **346**. — P. 62—76.
106. Sathish V., Ramdass A., Thanasekaran P., Lu K.-L. // J. Photochem. and Photobiol. C. — 2015. — **23**. — P. 25—44.
107. Alam P., Dash S., Climent C. et al. // RSC Adv. — 2017. — **7**, N 10. — P. 5642—5648.
108. Yang Jiang, Guangfu Li, Weilong Che et al. // Chem. Commun. — 2017. — **53**, N 21. — P. 3022—3025.
109. Shan G. G., Li H. B., Qin J. S. et al. // Dalton Trans. — 2012. — **41**, N 32. — P. 9590—9593.
110. Li G. F., Wu Y., Shan G. G. et al. // Chem. Commun. — 2014. — **50**, N 53. — P. 6977—6980.
111. Thanasekaran P., Wu J. Y., Manimaran B. et al. // J. Phys. Chem. A. — 2007. — **111**, N 43. — P. 10953—10960.
112. Гранчак В. М., Сахно Т. В., Кучмий С. Я. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 1. — С. 1—20. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 1. — P. 1—20 (Engl. Transl.)].
113. Banal J. L., White J. M., Ghiggino K. P. et al. // Sci. Rep. — 2014. — **4**. — 4635.
114. Kok-Haw Ong, Bin Liu // Molecules. — 2017. — **22**, N 6. — 897. doi:10.3390/molecules22060897
115. Guangxue Feng, Ryan T. K. Kwok, Ben Zhong Tang, Bin Liu // Appl. Phys. Rev. — 2017. — **4**. — 021307.
116. Banal J. L., Ghiggino K. P., Wong W. W. H. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2014. — **16**, N 46. — P. 25358—25363.
117. Banal J. L., White J. M., Lam T. W. et al. // Adv. Energy Mater. — 2015. — **5**. — 1500818.
118. Banal J. L., Soleimaninejad H., Jradi F. M. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2016. — **120**, N 24. — P. 12952—12958.
119. Zhang B., Banal J. L., Jones D. J. et al. // Mater. Chem. Front. — 2018. — **2**, N 3. — P. 615—619.
120. Zhao Z. J., Lam J. W. Y., Tang B. Z. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 45. — P. 23726—23740.
121. Liu Y. H., Mu C., Jiang K. et al. // Adv. Mater. — 2015. — **27**, N 6. — P. 1015—1020.
122. Hong Y. // Methods Appl. Fluoresc. — 2016. — **4**. — 022003.
123. Qin W., Yang Z., Jiang Y. et al. // Chem. Mater. — 2015. — **27**, N 11. — P. 3892—3901.
124. Liu B., Nie H., Zhou X. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2016. — **26**, N 5. — P. 776—783.
125. Xie Z. L., Chen C. J., Xu S. D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2015. — **54**, N 24. — P. 7181—7184.
126. Zhao D., Fan Fan, Cheng Juan et al. // Adv. Opt. Mater. — 2015. — **3**, N 2. — P. 199—202.
127. Liu J., Su H., Meng L. et al. // Chem. Sci. — 2012. — **3**, N 9. — P. 2737—2747.
128. Zhang G., Zhang X., Zhang Y. et al. // Sensors and Actuators B. — 2015. — **221**. — P. 730—739.
129. Huerta-Aguilar C. A., Raj P., Thangarasu P., Singh N. // RSC Adv. — 2016. — **6**, N 44. — P. 37944—37952.
130. Tang Gao, Xiaozheng Cao, Peng Ge et al. // Org. Biomol. Chem. — 2017. — **15**, N 20. — P. 4375—4382.
131. Malakara A., Kumar M., Reddy A. et al. // Photochem. and Photobiol. Sci. — 2016. — **15**, N 7. — P. 937—948. doi: 10.1039/c6pp00122j.
132. Dan Wang, Shu-Mu Li, Jian-Quan Zheng et al. // Inorg. Chem. — 2017. — **56**, N 2. — P. 984—990.
133. Li Y. R., Zhou H. T., Chen W. et al. // Tetrahedron. — 2016. — **72**, N 36. — P. 5620—5625.
134. Tian T., Chen X., Li H. et al. // Analyst. — 2013. — **138**, N 4. — P. 991—994.
135. Han T., Lam J. W., Zhao N. et al. // Chem. Commun. — 2013. — **49**, N 42. — P. 4848—4850.
136. Cai Y., Li L., Wang Z. et al. // Chem. Commun. — 2014. — **50**, N 64. — P. 8892—8895.
137. Wang J. H., Feng H. T., Zheng Y. S. // Chem. Commun. — 2014. — **50**, N 77. — P. 11407—11410.
138. Ruoyu Zhang, Xiaolei Cai, Guang Feng, Bin Liu // Faraday Discuss. — 2017. — **196**. — P. 363—375.
139. Wang M., Zhang G., Zhang D. et al. // J. Mater. Chem. — 2010. — **20**, N 10. — P. 1858—1867.
140. Liang J., Tang B. Z., Liu B. // Chem. Soc. Rev. — 2015. — **44**, N 10. — P. 2798—2811.
141. Shi H., Liu J., Geng J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2012. — **134**, N 23. — P. 9569—9572.
142. Shi H., Kwok R. T. K., Liu J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2012. — **134**, N 43. — P. 17972—17981.
143. Ding D., Li K., Liu B., Tang B. Z. // Account. Chem. Res. — 2013. — **46**, N 11. — P. 2441—2453.
144. Kwok R. T., Leung C. W., Lam J. W. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2015. — **44**, N 13. — P. 4228—4238.
145. Gao H., Zhao X., Chen S. // Molecules. — 2018. — **23**, N 2. — P. 419—439.
146. Yuan Y. Y., Zhang C. J., Gao M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2015. — **54**, N 6. — P. 1780—1786.
147. Yuan Y. Y., Xu S. D., Cheng X. M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2016. — **55**, N 22. — P. 6457—6461.

148. Yuan Y. Y., Zhang C. J., Xu S. D., Liu B. // Chem. Sci. — 2016. — 7, N 3. — P. 1862—1866.
149. Hu F., Huang Y. Y., Zhang G. X. et al. // Anal. Chem. — 2014. — 86, N 15. — P. 7987—7995.
150. Feng G. X., Yuan Y. Y., Fang H. et al. // Chem. Commun. — 2015. — 51, N 62. — P. 12490—12493.
151. Zhao E. G., Chen Y. L., Chen S. J. et al. // Adv. Mater. — 2015. — 27, N 33. — P. 4931—4937.
152. Qin W., Dan D., Liu J. Z. et al. // Adv. Funct. Mater. — 2012. — 22, N 4. — P. 771—779.
153. Li K., Qin W., Ding D. et al. // Sci. Rep. — 2013. — 3. — P. 1150—1156.
154. Ding D., Mao D., Li K. et al. // ACS Nano. — 2014. — 8, N 12. — P. 12620—12631.
155. Yan L. L., Zhang Y., Xu B. et al. // Nanoscale. — 2016. — 8, N 5. — P. 2471—2487.
156. Liu J., Chen C., Ji S. et al. // Chem. Sci. — 2017. — 8, N 4. — P. 2782—2789.

Поступила в редакцію 25 мая 2018 г.

В окончательном варианте 5 июня 2018 г.

Агрегаційно-індукована емісія в органічних наночастинках: властивості і застосування (огляд)

В. М. Гранчак¹, Т. В. Сахно², І. В. Короткова³, Ю. Е. Сахно², С. Я. Кучмий¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: granchakvm@ukr.net

² Полтавський університет економіки і торгівлі
вул. Ковалю, 3, Полтава 36014, Україна. E-mail: sakhno2001@gmail.com

³ Полтавська державна аграрна академія
вул. Сквороди, 1/3, Полтава 36000, Україна. E-mail: 2irinakorotkova10@gmail.com

Узагальнено відомості про агрегаційно-індуковану емісію (AIE) органічних наночастинок. Розглянуто механізми виникнення AIE в наночастинках з великою різноманітністю молекулярної структури: вуглеводнях, сполуках, що містять гетероатоми, металоорганічних комплексах, а також основні чинники, що визначають ефективність люмінесценції в твердому стані. Обговорено прикладні аспекти використання AIE.

Ключові слова: агрегаційно-індукована емісія, агрегаційно-індукована посилена емісія, флуоресцентні органічні наночастинки.

Aggregational-Induced Emission in Organic Nanoparticles: Properties and Application (Review)

V. M. Granchak¹, T. V. Sakhno², I. V. Korotkova³, Yu. E. Sakhno², S. Ya. Kuchmy¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: granchakvm@ukr.net

² Poltava University of Economics and Trade
Kovalya Str., 3, Poltava 36014, Ukraine. E-mail: sakhno2001@gmail.com

³ Poltava State Agrarian Academy
Skovorody Str., 1/3, Poltava 36000, Ukraine. E-mail: 2irinakorotkova10@gmail.com

Data on the aggregation-induced emission (AIE) of organic nanoparticles are summarized. The mechanisms of the appearance of AIE in nanoparticles with a wide variety of molecular structure (hydrocarbons, compounds containing heteroatoms, organometallic complexes) and also the main factors determining the efficiency of luminescence in the solid state are considered. Applied aspects of AIE use are discussed.

Key words: aggregation-induced emission, aggregation-induced enhanced emission, fluorescent organic nanoparticles.