

УДК 535.34.37; 544.164.032.4

## Влияние температуры на спектрально-флуоресцентные свойства положительно сольватохромных мероцианинов

А. В. Кулинич<sup>1</sup>, А. А. Ищенко<sup>1</sup>, С. Л. Бондарев<sup>2</sup>, А. А. Суходола<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии НАН Украины  
ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина. E-mail: andrii.kulinich@gmail.com

<sup>2</sup> Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси  
просп. Независимости, 68-2, Минск 220072, Республика Беларусь

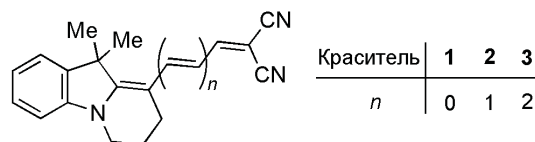
*Показано, что тушение флуоресценции положительно сольватохромных мероцианинов с мостиковой группой в полиметиновой цепи линейно возрастает с повышением температуры и усиливается с увеличением длины цепи. Из анализа кинетики затухания флуоресценции определены энергии активации этого процесса. На основании спектров поглощения и флуоресценции в растворителях различной вязкости и полярности при комнатной и низкой (77 К) температурах показано, что главным каналом тушения флуоресценции является фотоизомеризация вокруг связей полиметиновой цепи. Этот вывод подтвержден квантовохимическими расчетами методом TDDFT длин связей мероцианинов в основном и возбужденном состояниях.*

**Ключевые слова:** мероцианины, сольватохромия, термохромия, тушение флуоресценции, TDDFT-расчеты.

Зависимость спектров поглощения и флуоресценции органических красителей от температуры окружающей среды является частным случаем термохромии [1, 2]. Существует несколько механизмов ее возникновения: изомеризация [3], агрегация/дизагрегация [4, 5], сдвиг равновесия между диссоциированной и недиссоциированной формами красителя [6]. Универсальный, хотя обычно мало выраженный, тип термохромии органических красителей обусловлен влиянием температуры на сольватирующую способность, вязкость и полярность растворителей. Можно ожидать, что она будет ощутимой у мероцианиновых красителей благодаря ярко выраженной сольватохромии [7]. Однако их термохромия мало исследована [8, 9].

Целью настоящей работы является изучение влияния температуры на спектрально-флуоресцентные свойства положительно сольватохромных мероцианинов в растворах.

В качестве объектов исследования выбраны мероцианины **1—3**, поскольку благодаря наличию мостиковой группы в полиметиновой цепи они обладают повышенной термостабильностью [10] по сравнению с красителями с незамещенной цепью. Кроме того, электронодонорный мостиковый заместитель способствует усилению биполярности молекул, приближению их электронного строения к структуре идеаль-



ного полиимина [11]. Важно отметить, что повышение жесткости хромофора в **1—3** обеспечено за счет фиксации двойной связи, ближайшей к донорной концевой группе. Эта связь обычно дает наибольший вклад в дезактивацию возбужденного состояния мероцианинов за счет изомеризации/поворотов полиметиновой цепи [12, 13]. Отметим также, что у мероцианинов **1—3** отсутствуют функциональные группы, склонные к образованию сильных водородных связей с протонодонорными растворителями. Поскольку для изучения термохромии особо интересны низкомолекулярные спирты, полярность которых, в отличие от малополярных стеклюющихся растворителей (2-метил-тетрагидрофурана, толуола), сильно возрастает при охлаждении [14], отсутствие сильных водородных связей между молекулами красителя и растворителя понижает вероятность образования специфических сольватов при переходе растворителя в стеклообразное состояние при низких температурах.

Таблица 1

Спектральные характеристики длинноволновых полос поглощения и флуоресценции мероцианинов 1—3 в этаноле и ЭГ при 293 К

Краситель	Растворитель	$\lambda_a$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ , МОЛЬ·Л <sup>-1</sup> ·СМ <sup>-1</sup>	FWHM <sub>a</sub> , СМ <sup>-1</sup>	$\lambda_f$ , нм	$\phi_f$ , %	FWHM <sub>f</sub> , СМ <sup>-1</sup>	SS, СМ <sup>-1</sup>
1	Этанол	446	7,05	2280	477	0,06	3200	1460
	ЭГ	450	7,08	2240	481	0,28	3340	1430
2	Этанол	535	11,42	1690	562	0,9	1450	900
	ЭГ	543	12,2	1420	568	3,5	1450	810
3	Этанол	628	12,02	2250	669	8,2	1060	980
	ЭГ	643	14,38	1560	677	25	1010	780

Примечание.  $\lambda$  — максимум полосы;  $\epsilon$  — молярный коэффициент поглощения (экстинкция); SS — стоксов сдвиг; индексы «a» и «f» обозначают характеристики поглощения и флуоресценции соответственно.

Спектры поглощения и флуоресценции мероцианинов 1—3 исследованы в спектрально чистых этаноле и этиленгликоле (ЭГ). Концентрации красителей при измерении спектров поглощения не превышали  $10^{-5}$  моль/л. Спектры флуоресценции исследованы в более разбавленных растворах, оптическая плотность которых в максимуме поглощения красителей не превышала 0,12. Измерения электронных спектров поглощения при разных температурах проводились на спектрофотометре «Cary-500» (США), а спектров флуоресценции — на спектрофлуориметре «Solar CM2203» (Беларусь), в котором обеспечена возможность термостатирования кюветного отделения в интервале 15—55 °С. Для регистрации спектров флуоресценции при более высоких температурах использовался спектрограф SDH-4 («Solar-LS», Беларусь), в котором регистрация интенсивности светового потока осуществлялась ПЗС матрицей Hamamatsu-S7031. Возбуждение молекул проводилось наносекундными импульсами второй гармоники лазера на красителях (родамин 6Ж), а также импульсами второй гармоники титан-сапфирового лазера. Накачка этих лазеров осуществлялась наносекундными импульсами второй гармоники лазера Nd<sup>3+</sup>:YAG. Кювета с исследуемым раствором находилась в электрической печи с регулируемой температурой. Спектрально-флуоресцентные исследования при 77 К проводились в стеклянной кювете с длинным отростком, погруженным в жидкий азот в сосуде Дьюара.

Квантовые выходы флуоресценции мероцианинов 1—3 в этаноле и ЭГ при 293 К измерены по отношению соответственно к кумарину 1 в этаноле ( $\phi_f = 73$  %), роданину 6Ж в этаноле ( $\phi_f = 73$  %) и нильскому голубому в этаноле ( $\phi_f = 27$  %). Отметим,

что для диметинмероцианина 1 уточненная нами величина  $\phi_f = 0,06$  % оказалась ниже, чем в работе [15]. Сложность определения столь малых квантовых выходов флуоресценции связана с тем, что рассеянный возбуждающий свет и рамановское испускание растворителя (комбинационное рассеяние) оказываются сравнимы по интенсивности или даже превышают собственно флуоресцентный сигнал.

Полуширины полос (full width at half maximum (FWHM)) определялись для спектров, представленных в так называемых энергетических координатах Б. И. Степанова ( $I_a/\nu$ ,  $I_f/\nu^4$ , где  $I_a$ ,  $I_f$  — интенсивность полосы поглощения и флуоресценции соответственно;  $\nu$  — волновое число), в которых наиболее строго должен выполняться закон зеркальной симметрии [16].

Квантовохимические расчеты выполнены в программном пакете Gaussian-09 [17] методами DFT и TDDFT с использованием гибридного функционала B3LYP и базиса 6-31G(d,p). Оптимизация геометрии молекул проводилась как в основном ( $S_0$ ), так и в флуоресцентном ( $S_1$ ) состояниях. Все расчеты выполнены с учетом влияния полярной среды (этанол), которое моделировалось в рамках подхода PCM [18].

При 293 К переход от этанола к ЭГ в качестве растворителя сопровождается батохромными сдвигами полос поглощения и флуоресценции красителей 1—3 (табл. 1). Поскольку исследуемые мероцианины характеризуются положительной сольватохромией [11], а полярность среды возрастает при такой замене растворителя (диэлектрическая проницаемость этанола  $\epsilon_0$  при 293 К равна 24,3, а ЭГ — 41,4), эти изменения можно объяснить приближением электронного строения их молекул к структуре идеального полиметина [7]. Однако этанол имеет также и

меньший коэффициент преломления ( $n_D^{20} = 1,361$ ), чем ЭГ ( $n_D^{20} = 1,432$ ), а следовательно, bathochromные сдвиги при переходе к последнему связаны и с влиянием этого фактора (эффект Бейлисса [19]).

Сделать однозначный вывод об изменении электронного строения молекул **1—3** при варьировании полярности среды можно исходя из изменения формы, прежде всего ширины, спектральных полос, поскольку коэффициент преломления не влияет на эти параметры. Переход от этанола к ЭГ сопровождается сужением полос поглощения красителей **1—3** (см. параметр  $FWHM_a$ ) и ростом их пиковой интенсивности (экстинкции), причем различие существенно возрастает для высших винилогов (табл. 1). При этом в обоих растворителях удлинение полиметиновой цепи сопровождается сначала сужением, а затем уширением полос поглощения мероцианинов **1—3**.

Известно, что удлинение полиметиновой цепи сопровождается уменьшением дипольности мероцианинов [7]. Для рядов положительно сольватохромных красителей эта тенденция прослеживается даже в средне- и высокополярных растворителях. Исходя из этого, вышеописанные изменения можно интерпретировать следующим образом. В этаноле электронное строение молекул **1—3** отклоняется от структуры идеального полиметина в направлении неполярного полиена, причем вклад последнего усиливается с длиной цепи. Сужение полос поглощения мероцианинов **1—3** в более полярном, по сравнению с этанолом, ЭГ указывает на рост вклада структуры идеального полиметина. При этом тенденция к уменьшению дипольности высших винилогов менее выражена. Это подтверждается и ростом виниленовых сдвигов в ряду **1—3** при переходе от этанола (89 и 93 нм) к ЭГ (93 и 100 нм), приближением их к характерной для симметричных полиметиновых красителей величине 100 нм.

Сольватифлуорохромия красителей **1—3** имеет меньший объем, чем сольватохромия. В этом ряду сольватифлуорохромные сдвиги в паре растворителей этанол — ЭГ остаются неизменными (180  $\text{cm}^{-1}$ ), тогда как сольватохромные возрастают (200, 280 и 370  $\text{cm}^{-1}$ ). Меньшее влияние полярность среды оказывает на ширину и форму полос флуоресценции по сравнению с полосами поглощения (рис. 1), что видно при сравнении параметров  $FWHM_a$  и  $FWHM_f$  (табл. 1).

Виниленовый сдвиг максимума флуоресценции для пары **2, 3** превышает величину 100 нм как в этаноле, так и в ЭГ. Это, как и меньшее влияние полярности среды на спектры флуоресценции по сравнению со спектрами поглощения красителей **1—3**, указывает на более высокую электронную

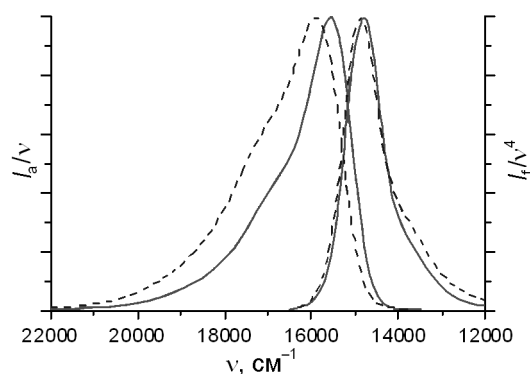


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции мероцианина **3** в этаноле (штриховая линия) и ЭГ (сплошная) при 293 К.

симметрию (т. е. больший вклад структуры идеального полиметина) их молекул в флуоресцентном состоянии, чем в основном.

Переход от этанола к ЭГ сопровождается заметным увеличением квантовых выходов флуоресценции мероцианинов **1—3** (табл. 1). При этом соотношение  $\phi_f^{\text{ЭГ}}/\phi_f^{\text{EtOH}}$  уменьшается при удлинении полиметиновой цепи, составляя 4,6 — 3,9 — 3,0 в ряду **1—3**. Поскольку сольватохромные эффекты усиливаются для высших винилогов, можно было бы ожидать обратной тенденции, если бы главным фактором, влияющим на величину  $\phi_f$  при замене растворителя, являлось изменение электронного строения молекул. Наоборот, влияние вязкости среды на  $\phi_f$  должно быть максимальным для винилога **1**. Это связано с тем, что главным структурным элементом для безызлучательной дезактивации мероцианинов за счет изомеризации/поворотов вокруг связей полиметиновой цепи обычно является ближайшая к электронодонорной концевой группе двойная связь, а при ее фиксации — следующая за ней двойная связь [12]. Поэтому для молекулы **1** должен происходить поворот дицианометиленового фрагмента, для **2** — 3,3-дицианоаллилиденного, а для **3** — 5,5-дицианопента-2,4-диенилиденного. Иными словами, объем ротора возрастает у высших винилогов. Следовательно, в соответствии с уравнением Стокса — Эйнштейна [20] при удлинении полиметиновой цепи должна понижаться константа скорости вращения/изомеризации.

Повышение температуры в интервале 293—343 К в этаноле и ЭГ не сопровождалось существенными изменениями положения и формы их полос поглощения и флуоресценции. Максимумы поглощения и флуоресценции сдвигались на 1—2 нм, и лишь в случае винилога **3** в этаноле гипсохромный сдвиг полосы поглощения при нагревании раствора от 293

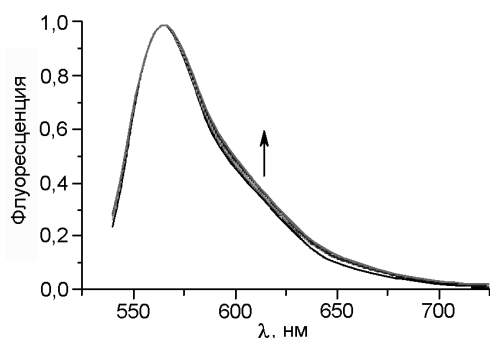


Рис. 2. Нормированные спектры флуоресценции мероцианина 2 в этаноле в интервале температур 293—343 К.

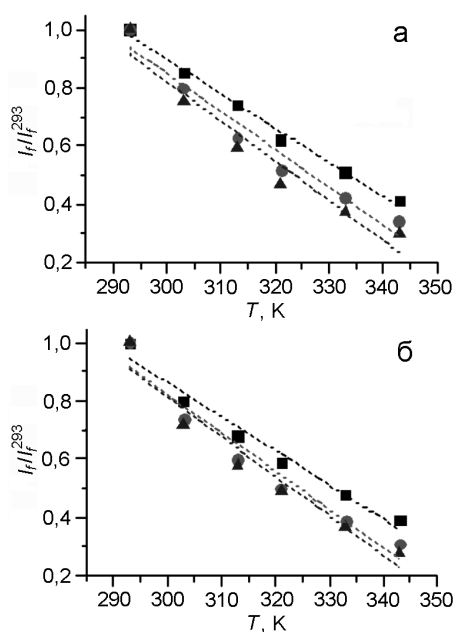


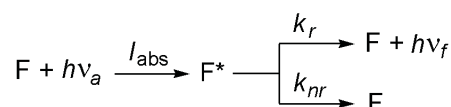
Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции красителей 1—3 от температуры в этаноле (а) и ЭГ (б): 1 — ■; 2 — ●; 3 — ▲; штриховые линии — линейная аппроксимация.

до 343 К составил 4 нм. Изменение формы полос во всех случаях происходило преимущественно за счет небольшого уширения коротковолнового края полос поглощения и длинноволнового края полос флуоресценции, т. е. в результате повышения вероятности переходов на высшие вибронные уровни (рис. 2).

Уменьшение квантового выхода флуоресценции при повышении температуры связано с увеличением константы скорости безызлучательных процессов и может быть использовано при исследовании их термодинамики [21]. Для мероцианинов 1—3 тушение флуоресценции при повышении температуры от 293 до 343 К носит практически линейный характер (коэффициенты корреляции (R) составляют 0,94—0,99) (рис. 3).

Отметим, что при повышении температуры от 293 до 343 К вязкость этанола уменьшается в 2,4 раза, а ЭГ — в 5,2 раза. Однако затухание флуоресценции в ЭГ с увеличением температуры лишь несколько больше такового в этаноле (рис. 3).

Кинетическая схема тушения флуоресценции в отсутствие внешнего тушителя может быть представлена в виде



где F, F\* — флуорофор в основном и возбужденном состоянии;  $k_r$  и  $k_{nr}$  — константы скорости излучательного и безызлучательного переходов соответственно.

Предположив, что в интервале 293—343 К  $k_r$  не зависит от температуры, получим следующие зависимости для времени жизни возбужденного состояния:

$$\tau_f^T = 1/(k_r + k_{nr}^T), \quad (1)$$

$$\tau_f^T = \tau_f^{293} I_f^T / I_f^{293}, \quad (2)$$

где  $\tau_f^{293}$ ,  $\tau_f^T$  и  $I_f^{293}$ ,  $I_f^T$  — времена жизни и интенсивности флуоресценции при 293 К и T К.

Из рис. 3 и уравнения (2) следует, что времена жизни флуоресцентного состояния красителей 1—3 в интервале 293—343 К уменьшаются линейно. Предположив, что имеется только один главный канал безызлучательной дезактивации возбужденного состояния, можно представить уравнение (1) в виде

$$1/\tau_f^T - k_r = k_{nr}^T = k_0 \exp(-E_a/RT), \quad (3)$$

где  $E_a$  — энергия активации безызлучательного процесса;  $k_0$  — фактор, включающий энтропийную составляющую свободной энергии активации. Величина  $k_r$  при этом подбирается таким образом, чтобы зависимость  $\ln(1/\tau_f^T - k_r)$  от  $1/T$  представляла собой прямую, из наклона которой рассчитывают величину  $E_a$ . Поскольку времена жизни мероцианинов 1—3 не определяли, то уравнение (3) модифицировали с учетом уравнения (2), что позволило заменить времена жизни на интенсивности флуоресценции. На оси ординат откладывали  $\ln(I_f^{293}/I_f^T - C)$ , где  $C = k_r \tau_f^{293}$  — подбираемая константа. Для построения линейных зависимостей  $\ln(I_f^{293}/I_f^T - C)$  от  $1/T$  использованы линейно аппроксимированные зависимости  $I_f^{293}/I_f^T$  от тем-

пературы в этаноле (рис. 3, а), а константа  $C$ , при которой достигался максимальный коэффициент корреляции ( $R$ ), составила 0,81 для красителя **1**, 0,87 для **2** и 0,91 для **3**. Вычисленные энергии активации безызлучательного тушения флуоресценции составили 34,6; 42,3 и 47,2 кДж/моль для винилогов **1**, **2** и **3** соответственно. Если рассматривать изомеризацию вокруг связей полиметиновой цепи как основной канал дезактивации флуоресцентного состояния мероцианинов **1—3**, можно заключить, что такая тенденция согласуется с увеличением объема ротора с длиной цепи.

Квантовохимические расчеты TD(DFT) молекул **1—3** в поле растворителя (этанол) показали, что как в основном ( $S_0$ ), так и в флуоресцентном ( $S_1$ ) состоянии они характеризуются очень малой альтернативой длин связей полиметиновой цепи (табл. 2, см. параметры BVA [9]). Небольшой рост BVA в основном состоянии при удлинении полиметиновой цепи согласуется с выводом, сделанным на основе анализа спектральных данных об увеличении вклада структуры неполярного полиена для высших винилогов в этаноле при 293 К. Максимальное изменение длины в возбужденном состоянии достигается для связи, соединяющей полиметиновую цепь и остаток малонитрила. Например, для винилога **1** расчет дает для нее длину 1,398 Å в состоянии  $S_0$  и 1,426 Å в  $S_1$ . Удлинение связи при возбуждении облегчает поворот вокруг нее. Это приводит к возрастанию вероятности безызлучательной дезактивации за счет увеличения перекрытия колебательных подуровней основного и флуоресцентного состояний.

Отметим также, что увеличение дипольного момента молекул **1—3** при переходе в флуоресцентное состояние связано с небольшим увеличением электронной плотности на акцепторном остатке малонитрила; при этом альтернатива зарядов в полиметиновой цепи даже уменьшается в состоянии  $S_1$ . Последнее согласуется с фактом ослабления сольватофлуорохромии красителей **1—3** по сравнению с сольватохромией.

Дополнительным аргументом в пользу поворотов вокруг связей полиметиновой цепи как одного из основных каналов безызлучательной релаксации мероцианинов **1—3** является значительное усиление флуоресценции при охлаждении их этанольных растворов до 77 К, т. е. в твердой матрице.

Полосы поглощения и флуоресценции красителей **1—3** в этаноле при понижении температуры до 77 К сужаются и приобретают выраженную колебательную структуру, становясь, в отличие от соответствующих полос при 293 К, зеркально подобными (рис. 4).

Таблица 2

Параметры молекул **1—3** в основном и флуоресцентном состояниях, рассчитанные методом РСМ<sub>ЕЮН</sub>-(TD)DFT/B3LYP/6-31G(d,p)

Молекула	BVA, Å		Дипольный момент, Д	
	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_1$
<b>1</b>	0,005	0,006	15,4	18,3
<b>2</b>	0,010	0,007	19,5	22,8
<b>3</b>	0,012	0,005	24,1	27,7

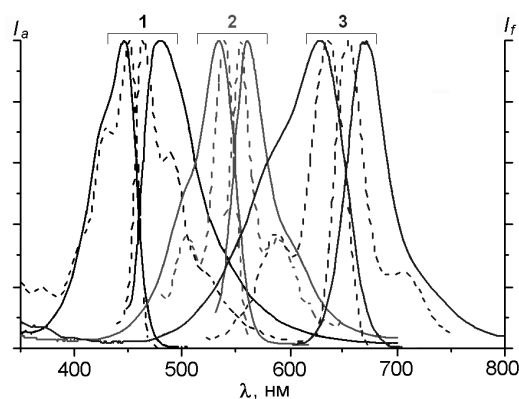


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции мероцианинов **1—3** в этаноле при температурах 293 К (сплошные линии) и 77 К (штриховые).

Охлаждение также сопровождается батохромными сдвигами полос поглощения красителей **1—3** и, наоборот, гипсохромными сдвигами соответствующих полос флуоресценции. Сужение и структурирование спектральных полос при 77 К можно было бы объяснить «вымораживанием» высших электронно-колебательных переходов. Однако батохромный сдвиг полос поглощения, совпадающий по знаку с сольватохромией этих мероцианинов, и большие по сравнению с  $T = 293$  К виниленовые сдвиги указывают на приближение их электронного строения при низкой температуре к структуре идеального полиметина. Это, по-видимому, связано со значительным ростом полярности этанола при понижении температуры. Так, его диэлектрическая проницаемость при  $T = 293$  К составляет 24,3, а при 130,6 К уже 79,0 [14]. Также достижению более биполярного основного состояния при 77 К способствует усиление специфических взаимодействий краситель — растворитель благодаря упорядочиванию сольватной оболочки в зарядовом поле молекул красителя.

Переход в возбужденное франк-кондоновское состояние  $S_1^{FC}$  сопровождается в молекулах полиметинов так называемым зарядовым резонансом — перераспределением  $\pi$ -электронной плотности между четными и нечетными атомами хромофора [22]. Дальнейшая релаксация этого неравновесного состояния в флуоресцентное состояние  $S_1$  связана как с релаксацией атомов красителя, так и с перестройкой сольватной оболочки под изменившееся зарядовое распределение в сольватированной молекуле. В случае твердых растворов в этаноле при 77 К перестройка сольватной оболочки за время жизни флуоресцентного состояния красителей невозможна. Следствием этого является «дестабилизация» флуоресцентного состояния  $S_1$  при 77 К по сравнению с 293 К и, соответственно, гипсохромные сдвиги полос флуоресценции красителей 1—3 (рис. 4), несмотря на рост показателя преломления среды при понижении температуры.

Таким образом, изменение спектрально-флуоресцентных свойств мероцианинов 1—3 при варьировании температуры обусловлено изменением полярности и вязкости растворителей. Полярность среды влияет на положение и форму полос поглощения и флуоресценции, а вязкость — главным образом на скорость безызлучательной дезактивации возбужденного состояния, а следовательно, на квантовые выходы флуоресценции.

Работа частично выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф18Р-202).

### Литература

1. Sone K., Fukuda Y. Inorganic thermochromism (Inorganic Chemistry Concepts). — Berlin; Heidelberg : Springer, 1987.
2. Seeboth A., Löttsch D., Ruhmann R., Muehling O. // Chem. Rev. — 2014. — **114**, N 5. — P. 3037—3068. DOI: 10.1021/cr400462e.
3. Klajn R. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 148—184. DOI: 10.1039/C3CS60181A.
4. Ryoka M., Hideki O., Madoka A., Atsushi O. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 2001. — **74**, N 12. — P. 2295—2301. DOI: 10.1246/bcsj.74.2295.
5. Martínez-Abadía M., Varghese S., Milián-Medina B. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2015. — **17**. — P. 11715—11724. DOI: 10.1039/C5CP00696A.
6. Monteiro B., Outis M., Cruz H. et al. // Chem. Commun. — 2017. — **53**. — P. 850—853. DOI: 10.1039/C6CC08593H.
7. Kulinich A. V., Ishchenko A. A. // Russ. Chem. Rev. — 2009. — **78**, N 2. — P. 141—164. DOI: 10.1070/RC2009v078n02ABEH003900.
8. Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Bondarev S. L. et al. // Opt. Spectrosc. — 2006. — **101**, N 1. — P. 90—97. DOI: 10.1134/S0030400X06070162.
9. Bublitz G. U., Ortiz R., Marder S. R., Boxer S. G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1997. — **119**, N 14. — P. 3365—3376. DOI: 10.1021/ja9640814.
10. Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Bondarev S. L., Raichenok T. F. // Spectrochim. acta A. — 2018. — **190**. — P. 332—335. DOI: 10.1016/j.saa.2017.09.054.
11. Kulinich A. V., Derevyanko N. A., Ishchenko A. A. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2008. — **198**, N 2/3. — P. 119—125. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.02.025.
12. Benniston A. C., Harriman A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1998. — **94**, N 13. — P. 1841—1847. DOI: 10.1039/A801248B.
13. Kulinich A. V., Ishchenko A. A., Chibisov A. K., Zakharova G. V. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2014. — **274**. — P. 91—97. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2013.09.016.
14. Static dielectric constants of pure liquids and binary liquid mixtures: supplement to IV/6 (Landolt-Börnstein: numerical data and functional relationships in science and technology — new series, book 17) / Ed. M. D. Lechner. — Berlin; Heidelberg : Springer, 2008.
15. Kulinich A. V., Derevyanko N. A., Ishchenko A. A. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2008. — **200**. — P. 106—113. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.06.020.
16. Ishchenko A. A., Svidro V. A., Derevyanko N. A. // Dyes and Pigm. — 1989. — **10**, N 2. — P. 85—96. DOI: 10.1016/0143-7208(89)85001-6.
17. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. // Gaussian 09, Rev. D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
18. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. — 2005. — **105**. — P. 2999—3093. DOI: 10.1021/cr9904009.
19. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. — Weinheim : Wiley-VCH, 2010.
20. Gautam P., Harriman A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1994. — **90**. — P. 697—701. DOI: 10.1039/FT9949000697.
21. Giri R. // Spectrochim. acta A. — 1992. — **48**, N 6. — P. 843—848. DOI: 10.1016/0584-8539(92)80080-G.
22. Bach G., Dähne S. // Rodd's chemistry of carbon compounds / Ed. M. Sainsbury. — Amsterdam : Elsevier, 1997. — Vol. IVB. — P. 383—481.

Поступила в редакцию 20 июля 2018 г.

В окончательном варианте 10 сентября 2018 г.

## Вплив температури на спектрально-флуоресцентні властивості позитивно сольватохромних мероціанінів

А. В. Кулініч<sup>1</sup>, О. О. Іщенко<sup>1</sup>, С. Л. Бондарев<sup>2</sup>, А. А. Суходола<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут органічної хімії НАН України  
вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна. E-mail: andrii.kulinich@gmail.com

<sup>2</sup> Інститут фізики імені Б. І. Степанова НАН Білорусі  
просп. Независимости, 68-2, Мінськ 220072, Республіка Білорусь

*Показано, що гасіння флуоресценції позитивно сольватохромних мероціанінів з мостиковою групою у поліметиновому ланцюзі лінійно зростає з підвищенням температури і посилюється зі збільшенням довжини ланцюга. З аналізу кінетики гасіння флуоресценції визначено енергії активації цього процесу. На підставі спектрів поглинання і флуоресценції у розчинниках різної в'язкості й полярності при кімнатній та низькій (77 К) температурах показано, що головним каналом гасіння флуоресценції є фотоізомеризація навколо зв'язків поліметинового ланцюга. Цей висновок підтверджено квантовохімічними розрахунками методом TDDFT довжин зв'язків мероціанінів в основному і збудженому станах.*

**Ключові слова:** мероціаніни, сольватохромія, термохромія, гасіння флуоресценції, TDDFT-розрахунки.

## Effect of Temperature on the Spectral Fluorescent Properties of Positively Solvatochromic Merocyanines

A. V. Kulinich<sup>1</sup>, A. A. Ishchenko<sup>1</sup>, S. L. Bondarev<sup>2</sup>, A. A. Sukhodola<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Murmanska St., 5, Kyiv 02660, Ukraine. E-mail: andrii.kulinich@gmail.com

<sup>2</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus  
Nezavisimosti Ave., 68-2, Minsk 220072, Republic of Belarus

*It is shown that the fluorescence quenching of the positively solvatochromic merocyanines with a bridge group in the polymethine chain linearly increases on the temperature and increases with the chain length. The activation energies of this process are determined from the kinetics of fluorescence decay. Based on absorption and fluorescence spectra in solvents of different viscosity and polarity at both room and low (77 K) temperatures, it is inferred that the main channel of fluorescence quenching is photoisomerization around the polymethine chain bonds. This conclusion is confirmed by TDDFT quantum-chemical calculations of merocyanine bond length in the ground and excited states.*

**Key words:** merocyanine, solvatochromism, thermochromism, fluorescence quenching, TDDFT calculations.