НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Цикл наукових праць

на здобуття премії Президента України для молодих вчених

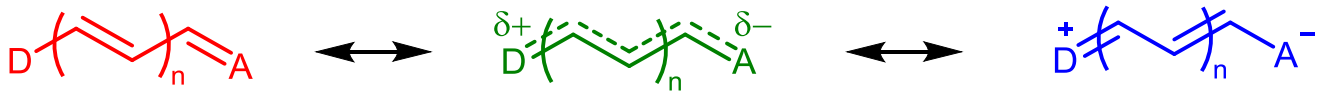
“Будова та фотоніка мероціанінів як підґрунтя для розробки світлочутливих матеріалів”

Претендент: Кулініч Андрій Володимирович — доктор хімічних наук, старший науковий співробітник відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України

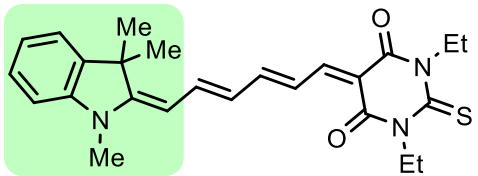
КИЇВ — 2021

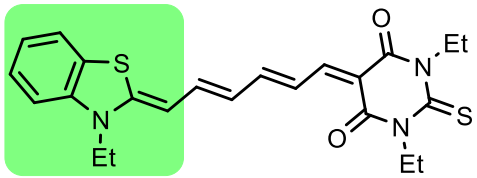
Електронна будова мероціанінів

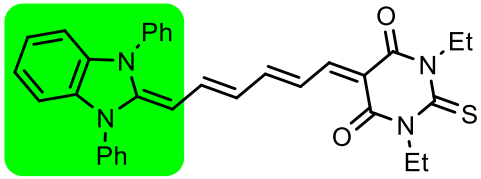
*A.V. Kulinich, A.A. Ishchenko, Russ. Chem. Rev. 2009, **78**, 141-164*

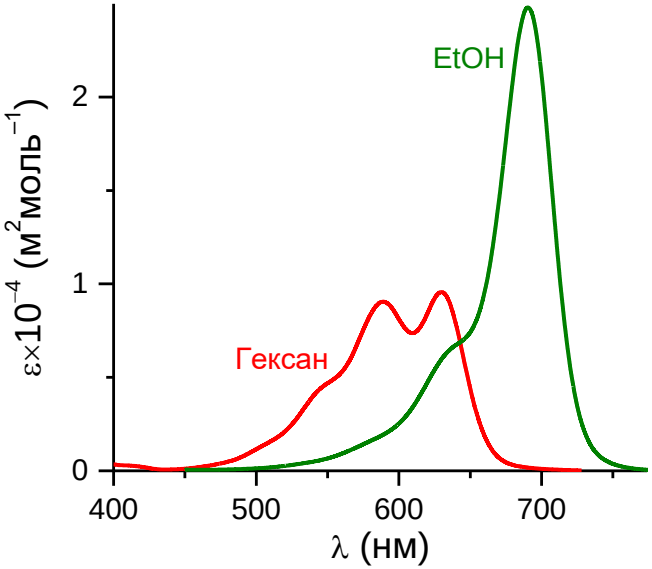


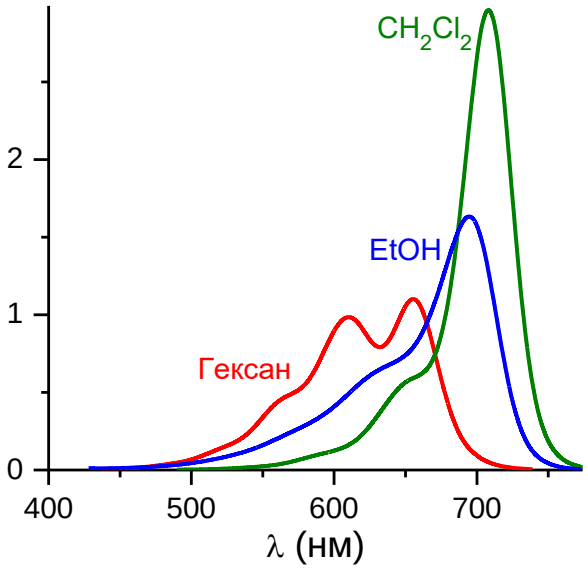
неполярний полієн (A1) ідеальний поліметин (A2) диполярний полієн (A3)

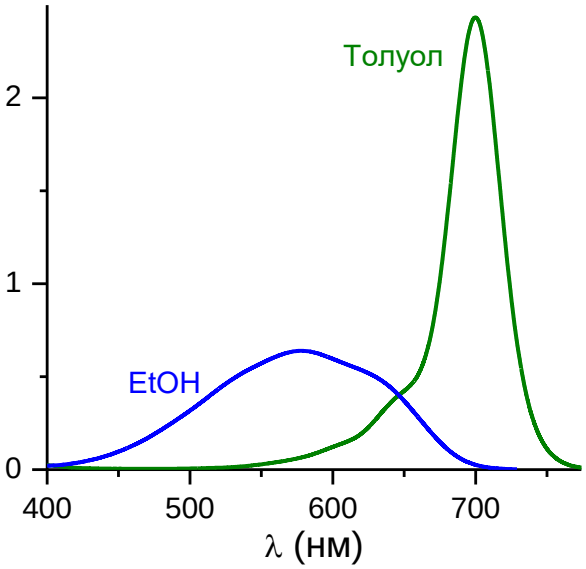












Φ_f = 16% (толуол)

Φ_f = 39% (EtOH)

Φ_f = 19% (толуол)

Φ_f = 63% (CH_2Cl_2)

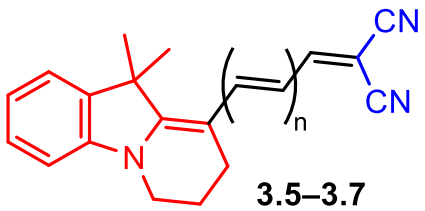
Φ_f = 32% (EtOH)

Φ_f = 44% (толуол)

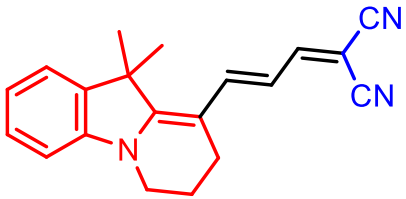
Φ_f = 25% (EtOH)

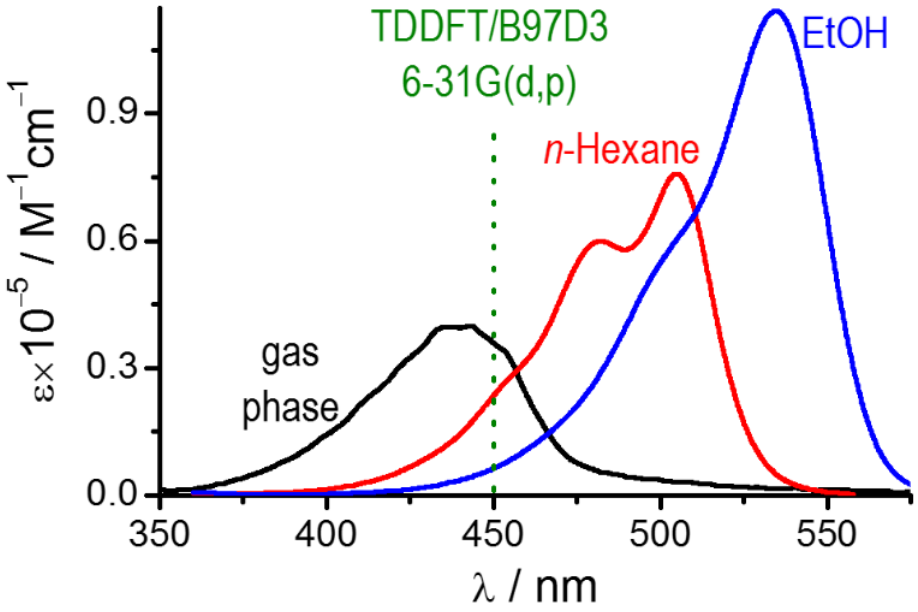
Електронні спектри мероціанінів у газовій фазі

*A.A.Ishchenko, A.V.Kulinich, S.L.Bondarev, T.F.Raichenok, Spectrochim. Acta A 2018, **190**, 332-335*



3.5–3.7





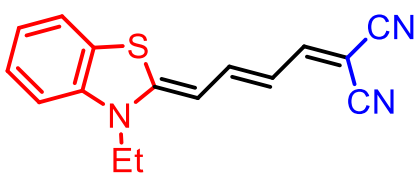
- хороша кореляція експерименту з розрахунком
- розраховані вініленові зсуви близькі до експериментальних
- співставлення DFT функціоналів (B3LYP, CAM-B3LYP, B97D3, wB97xD)

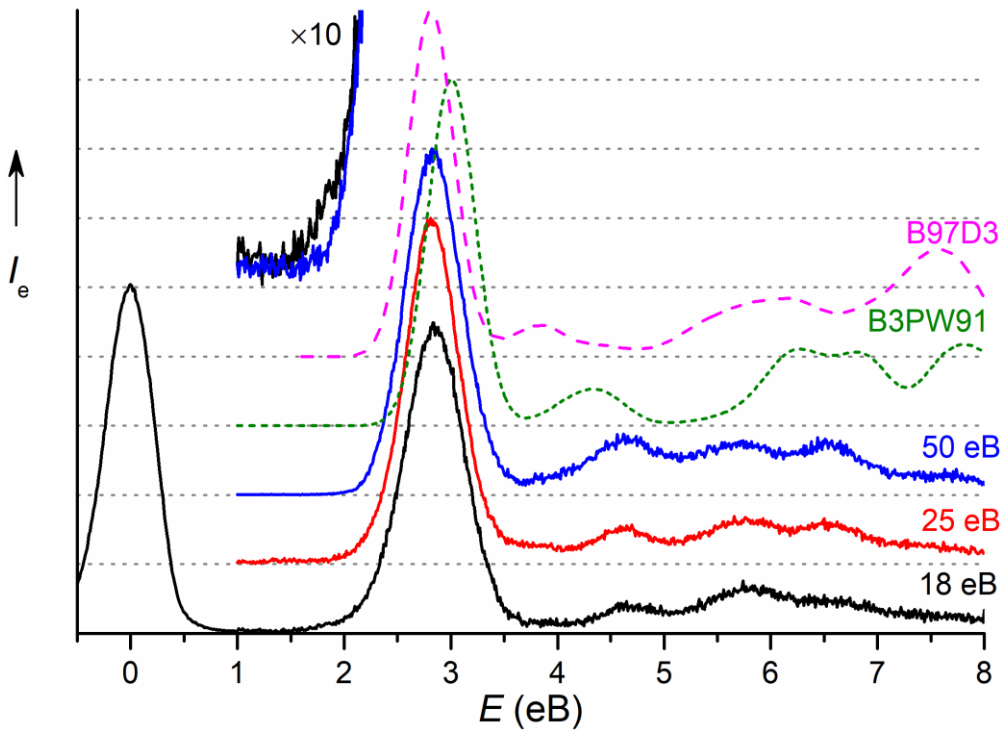
EELS спектри мероціанінів у газовій фазі

*A.V.Kulinich, A.A.Ishchenko et al., Chem. Phys. 2018, **503**, 20-24*

EELS — **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy

- більший перетин поглинання, ніж для фотонів
- диполь- та спін-заборонені переходи
- можна вивчати вищі електронні переходи (до 12 еВ)

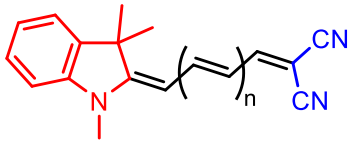




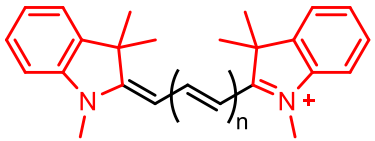
- виявлено положення триплетного рівня
- TD-DFT розрахунки з різними функціоналами для кількох переходів → найкращі результати для TD-DFT-B3LYP

Електрохімічне дослідження поліметинів

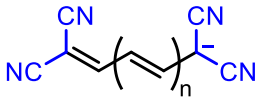
*A.V.Kulinich, N.A.Derevyanko, A.A.Ishchenko, N.B.Gusyak et al., Dyes Pigm. 2019, **161**, 24–33*



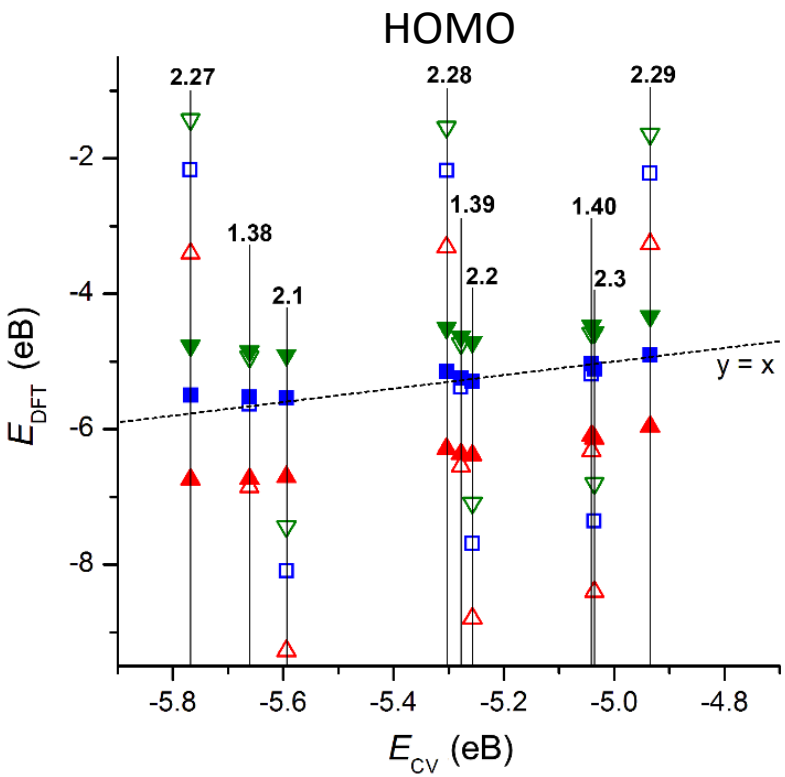
1.38–1.40 (n = 0-2)

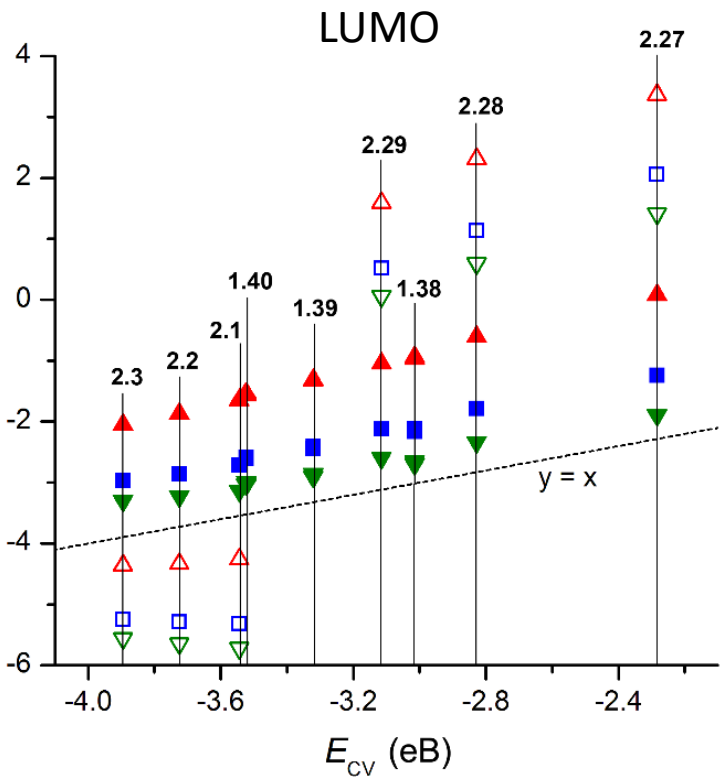


2.1–2.3 (n = 1-3)



2.27–2.29 (n = 0-2)





Кореляція експериментальних (CV) і DFT енергій граничних МО барвників **1.38–1.40**, **2.1–2.3, 2.27–2.29**

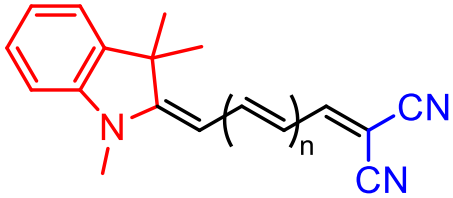
■, □ – B3LYP, ▲, △ – CAM-B3LYP, ▼, ▽ – B97D3; □, △, ▽ – вакуум, ■, ▲, ▼ – ацетонітрил (PCM)

- розрахунки з використанням шести різних DFT-функціоналів: B3LYP, CAM-B3LYP, B97D3, PBE0, BP86, M06-2X
- закономірності структура — положення граничних МО
- лінійні кореляційні рівняння для оцінки рівнів HOMO і LUMO

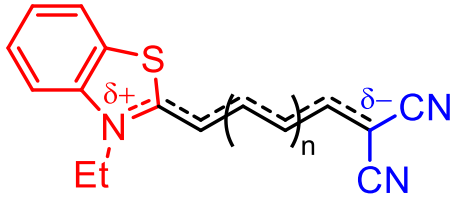
Структура мероціанінів у твердому стані

*A.A.Ishchenko, A.V.Kulinich, S.V.Shishkina, Dyes Pigm. 2017, **145**, 181-188*
*A.V.Kulinich, E.K.Mikitenko, A.A.Ishchenko, Spectrochim. Acta A 2017, **171**, 317-324*

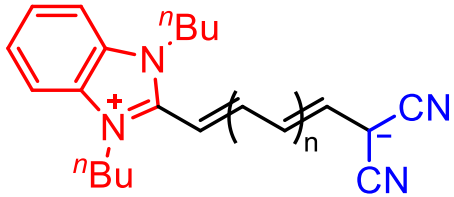
- вінілогічні ряди мероціанінів одного структурного типу
- барвники з позитивною, оберненою та негативною сольватохромією
- відсутність молекул розчинника у кристалах



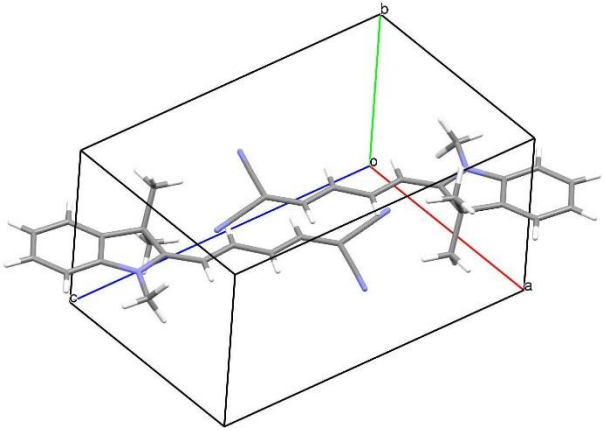
неполярний полієн (A1)

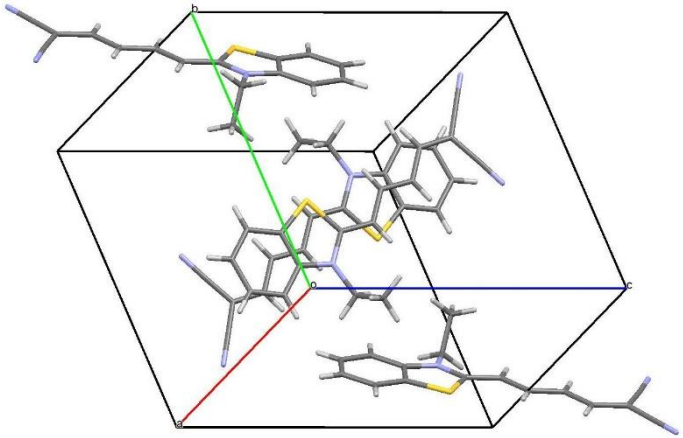


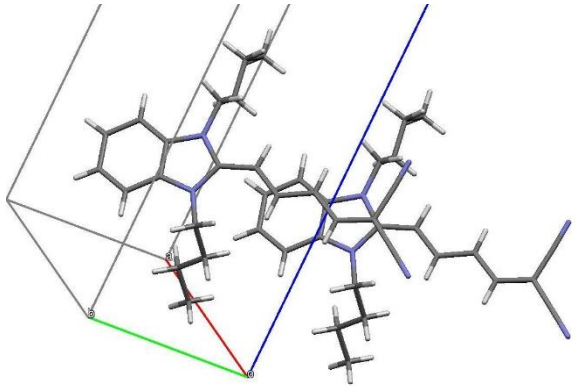
ідеальний поліметин (A2)



диполярний полієн (A3)

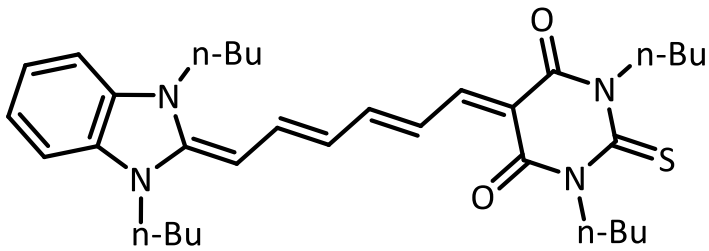


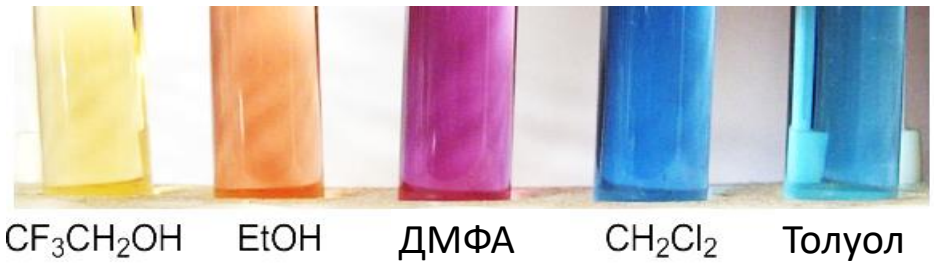


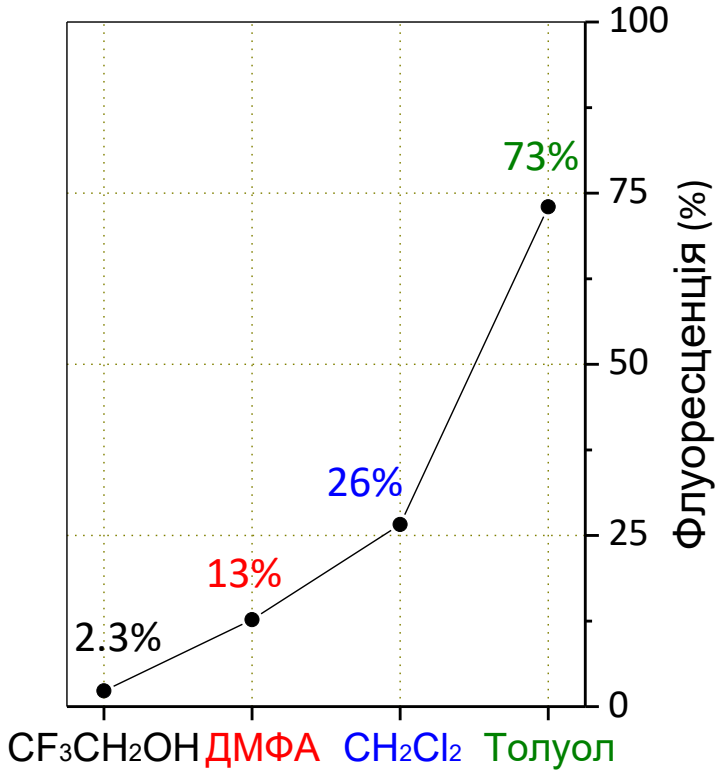


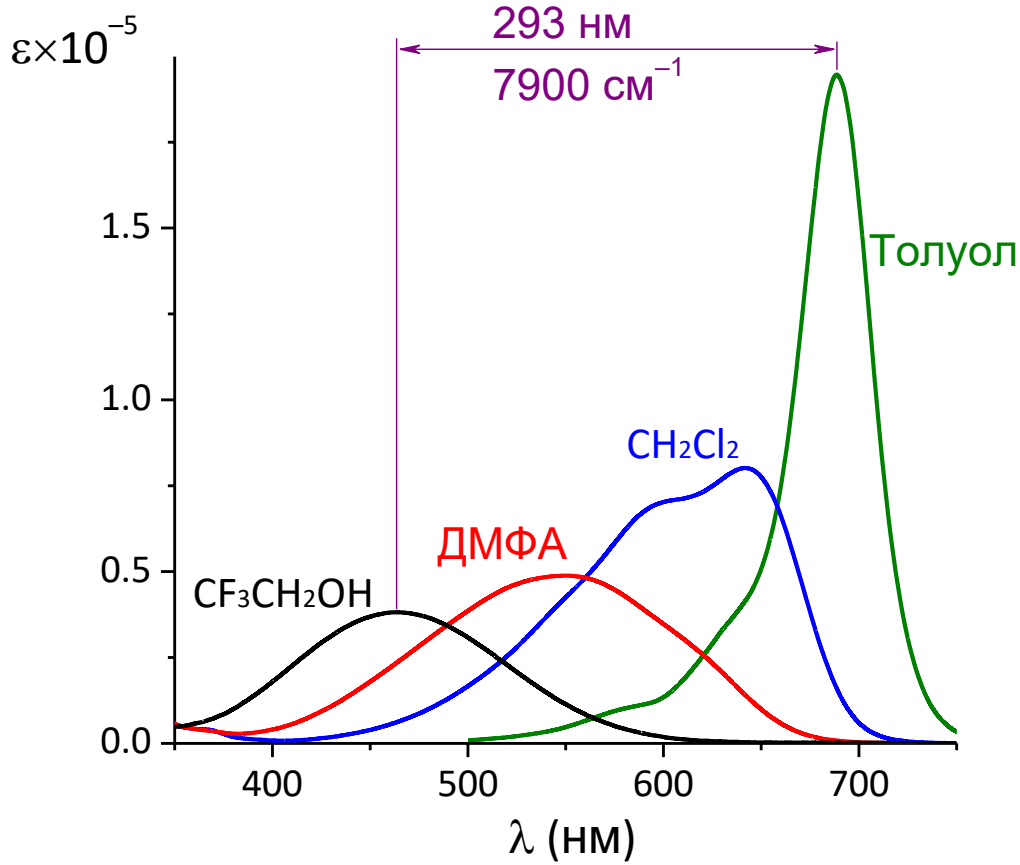
Мероціаніни з рекордною сольватохромією

A.V.Kulinich, E.K.Mikitenko, A.A.Ishchenko, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, **18**, 3444-3453





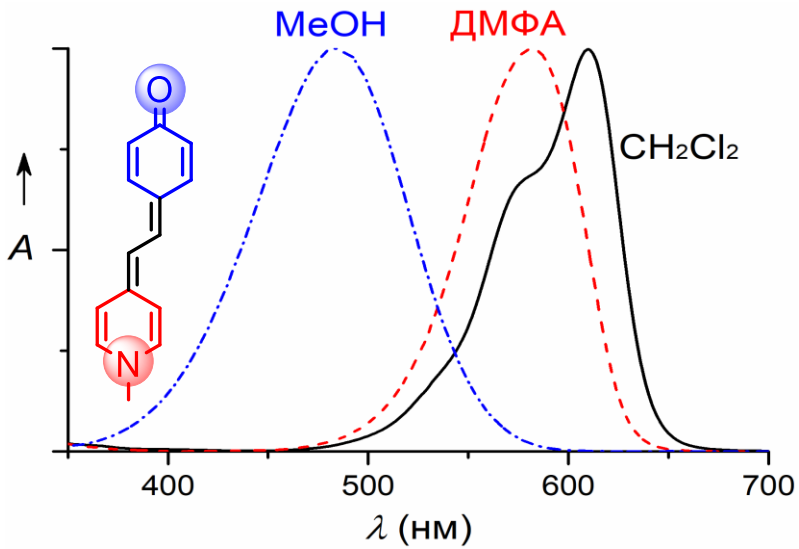


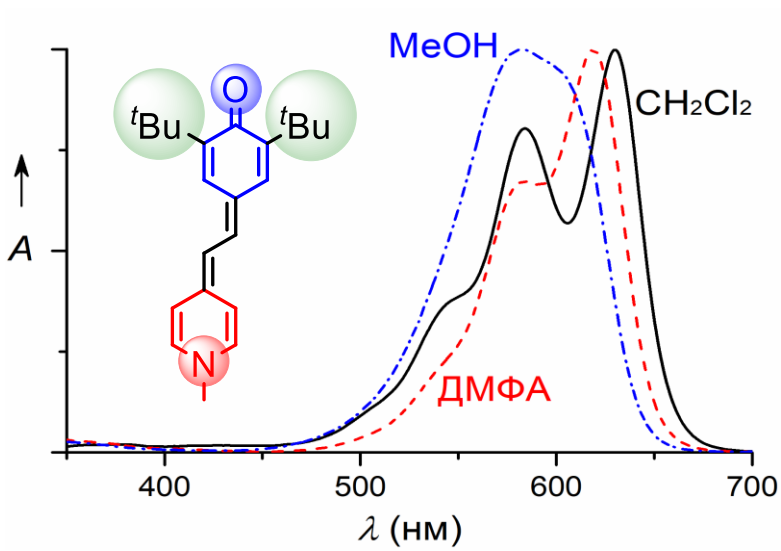


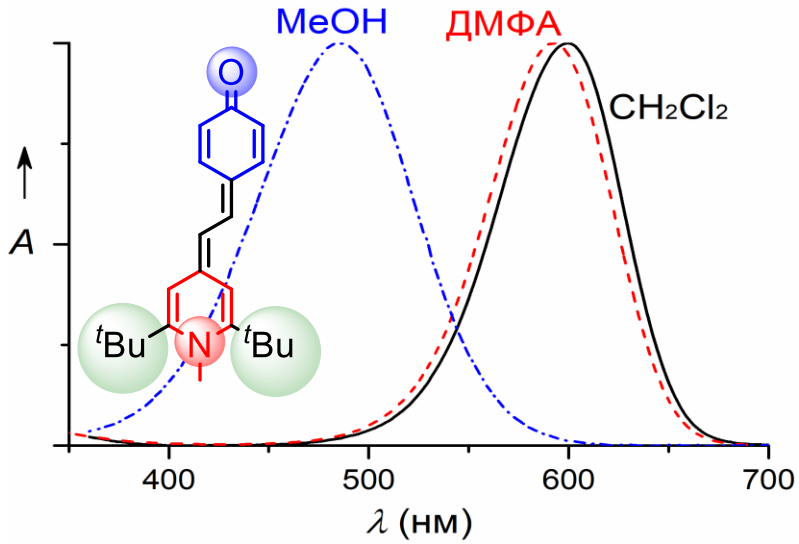
Специфічна сольватація мероціанінів

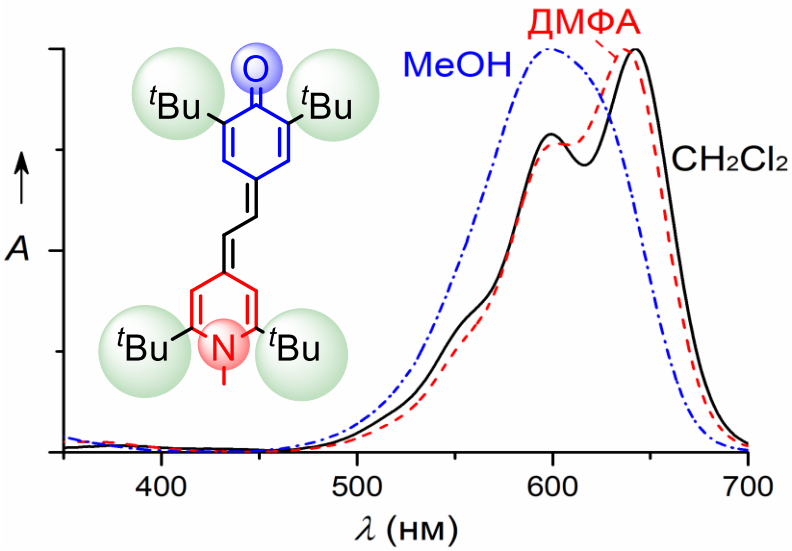
A.V.Kulinich, V.V.Kurdyukov, A.A.Ishchenko, New J. Chem. 2019, **43**, 7379-7385

- послаблення специфічної сольватації за рахунок введення об’ємних замісників

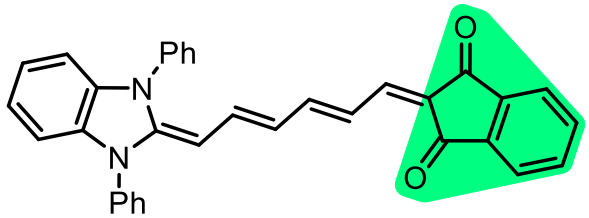


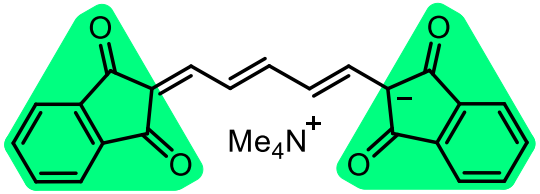




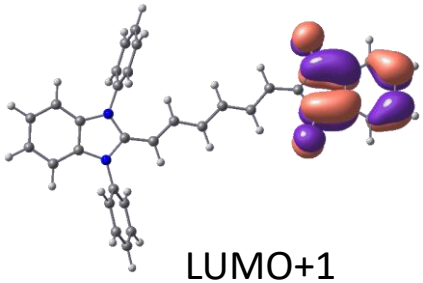


Нетривіальний механізм релаксації збудженого стану

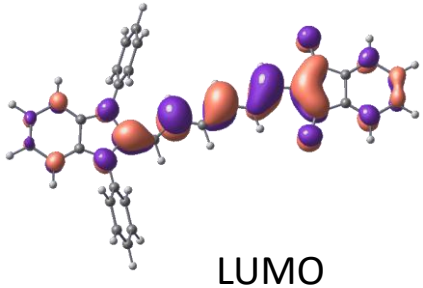




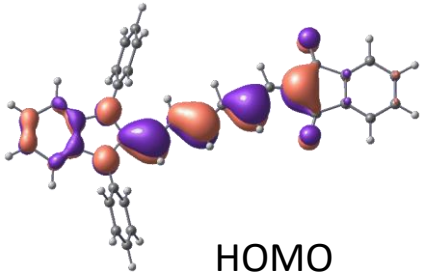
	DMF	EtOH		DMF	EtOH
Φ_f (%)	11.0	0.34		17.0	0.80



LUMO+1



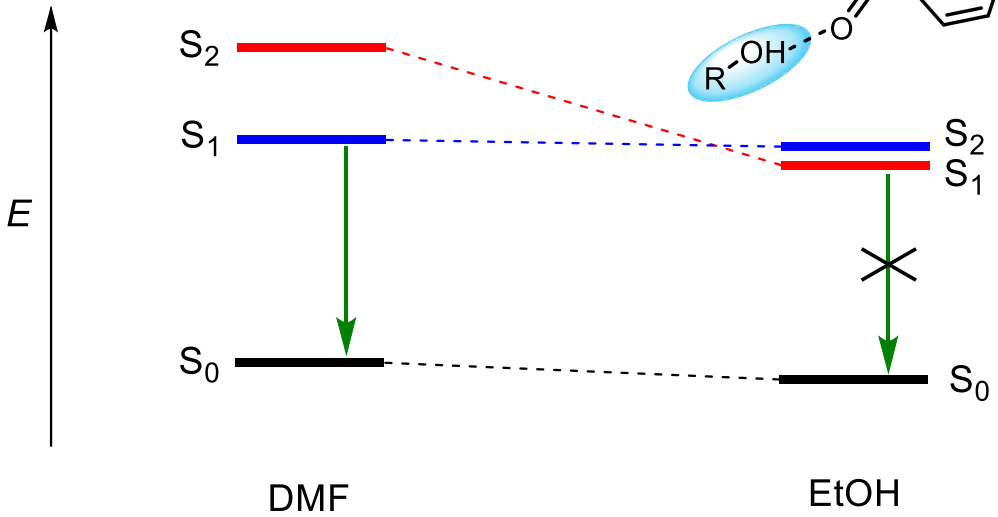
LUMO

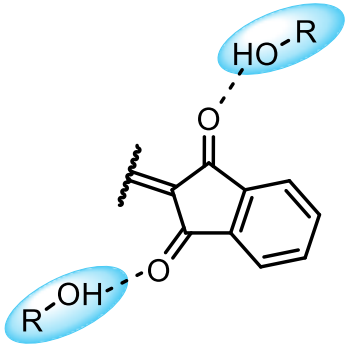


HOMO

HOMO → LUMO+1 ($\pi\pi^*_{L+1}$)

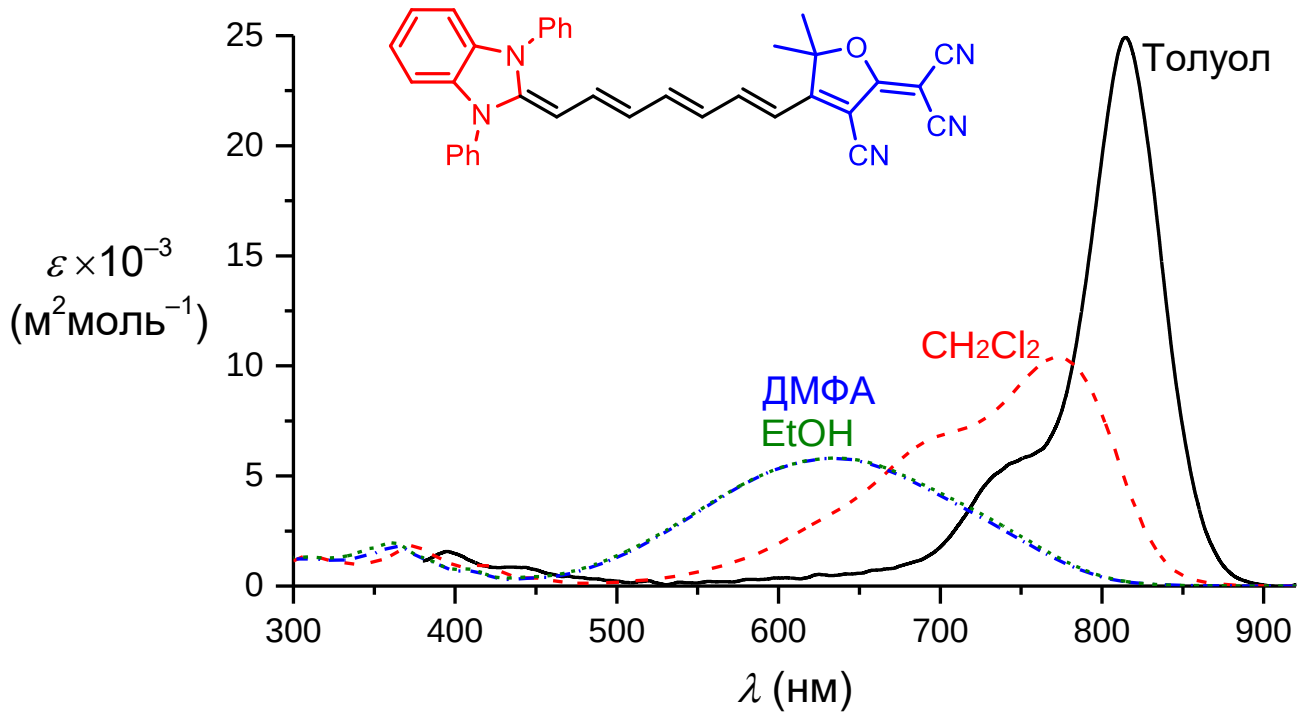
HOMO → LUMO ($\pi\pi^*_L$)

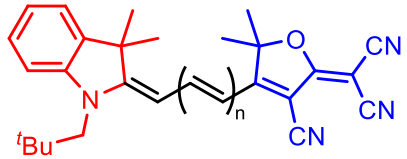


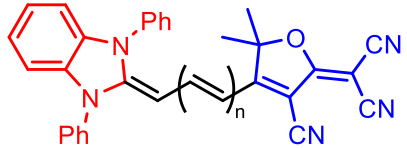


Нові глибокозабарвлені флуорофори

*N.A.Derevyanko, A.A.Ishchenko, A.V.Kulinich, Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, **22**, 2748-2762*



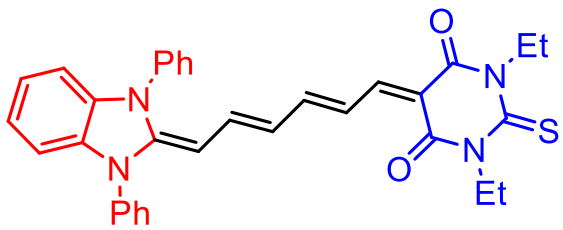


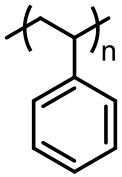


- значна сольватохромія спектрів поглинання
- глибоке забарвлення
- незначні сольватохромні зсуви між полярними апротонними та протонодонорними розчинниками
- високі квантові виходи флуоресценції, закономірно залежать від полярності розчинника

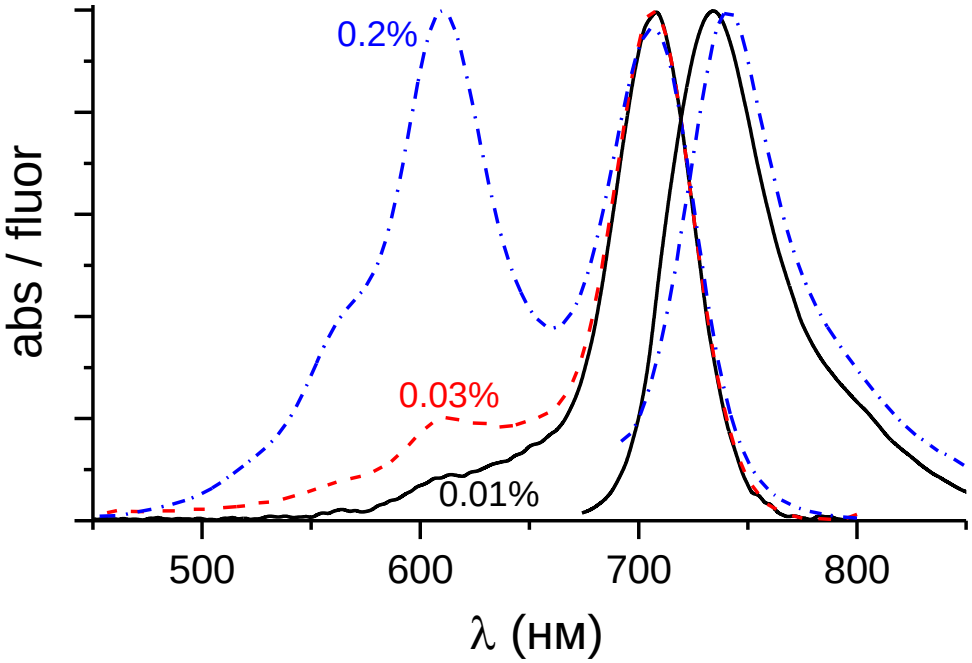
Мероціаніни у полімерних плівках

*A.V.Kulinich, A.A.Ishchenko, J. Appl. Spectrosc. 2019, **86**, 35-42*

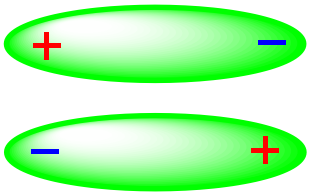




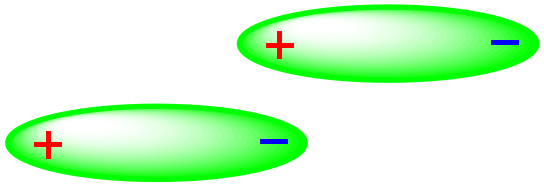
Полістирол



- агрегація мероціаніну у плівці полістиролу при збільшенні масової частки барвника



сандвіч-димер (H-агрегат)
короткохвильовий

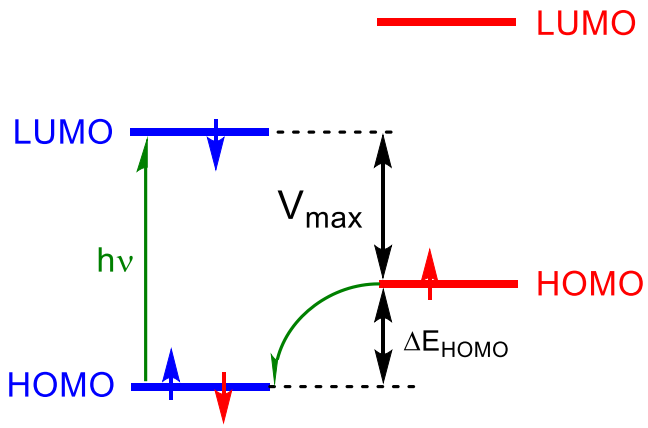


димер “голова–хвіст” (J-агрегат)
довгохвильовий

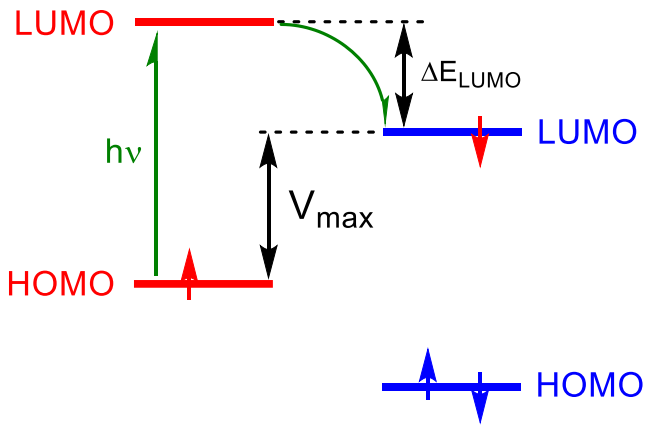
Мероціаніни у фотопровідних композитах

Голографічний запис інформації
*Appl. Opt. 2012, **51**, 48-52*
Патент UA 100823, опубл. 25.01.2013

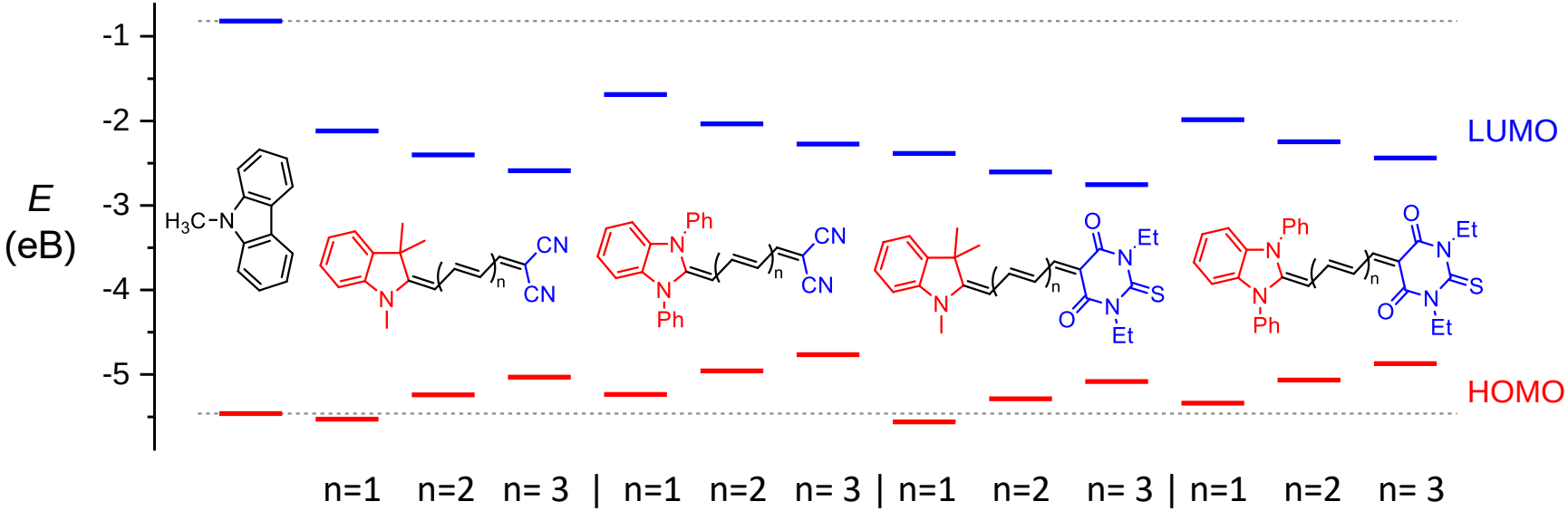
Фотовольтаїчні середовища
*Funct. Mater. Lett. 2017, **10**, 1750007*
Патент UA 115954, опубл. 10.05.2017



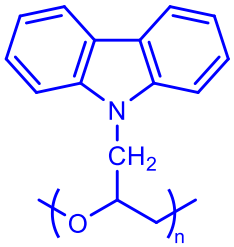
збудження акцептора



збудження донора



Фототермопластичні голографічні композити



Поліепоксипропілкарбазол (PEPK)

Збудження барвника

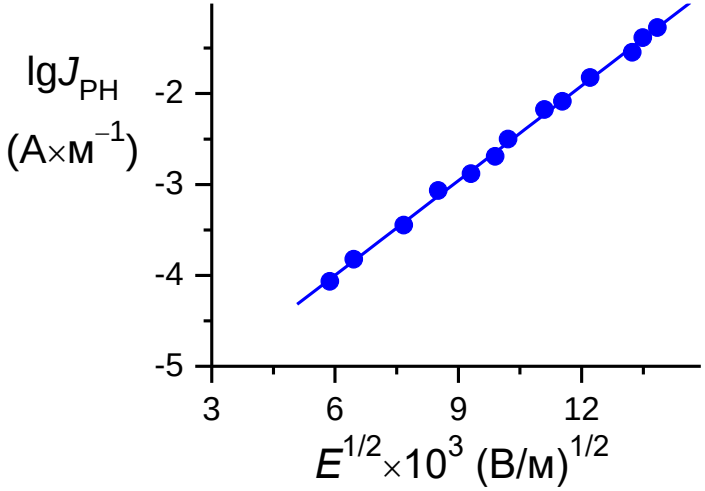
$$(D–A) + h\nu \longrightarrow (D^{+}–A^{-})^{*}$$

Перенос електрона (утворення електрон-діркової пари)

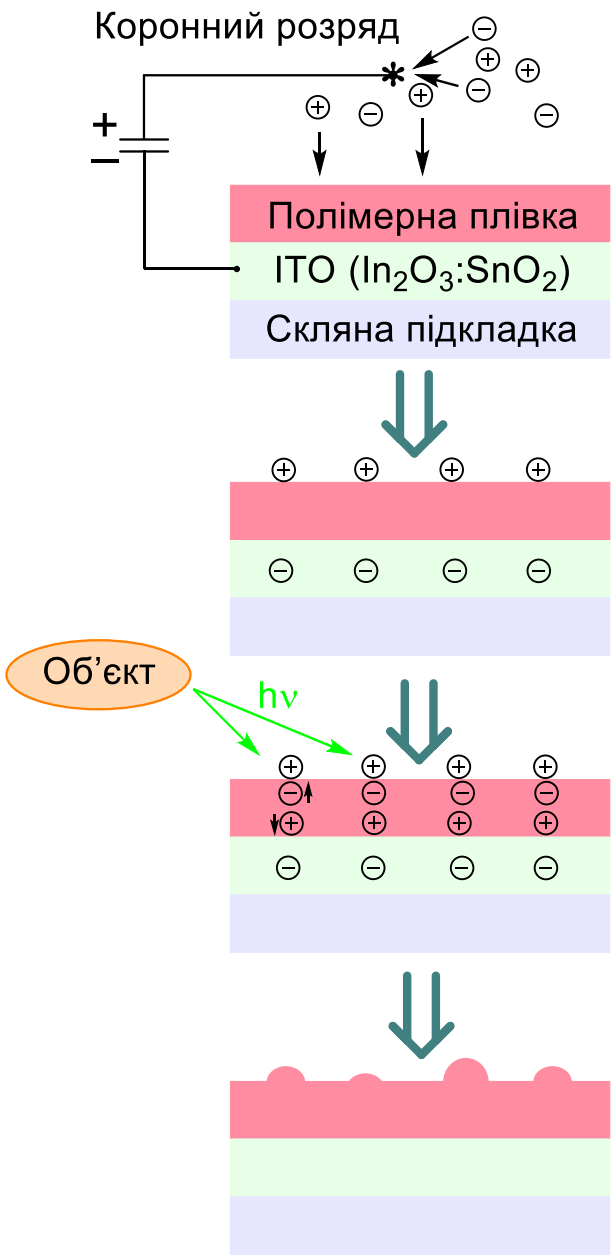
$$(D^{+}–A^{-})^{*} + PEPC \longrightarrow (D–A)^{-\bullet} \cdots PEPC^{+\bullet}$$

Дисоціація електрон-діркової пари у зовнішньому електричному полі

$$(D–A)^{-\bullet} \cdots PEPC^{+\bullet} \longrightarrow (D–A)^{-\bullet} + PEPC^{+\bullet}$$

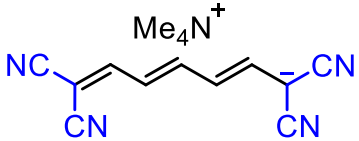


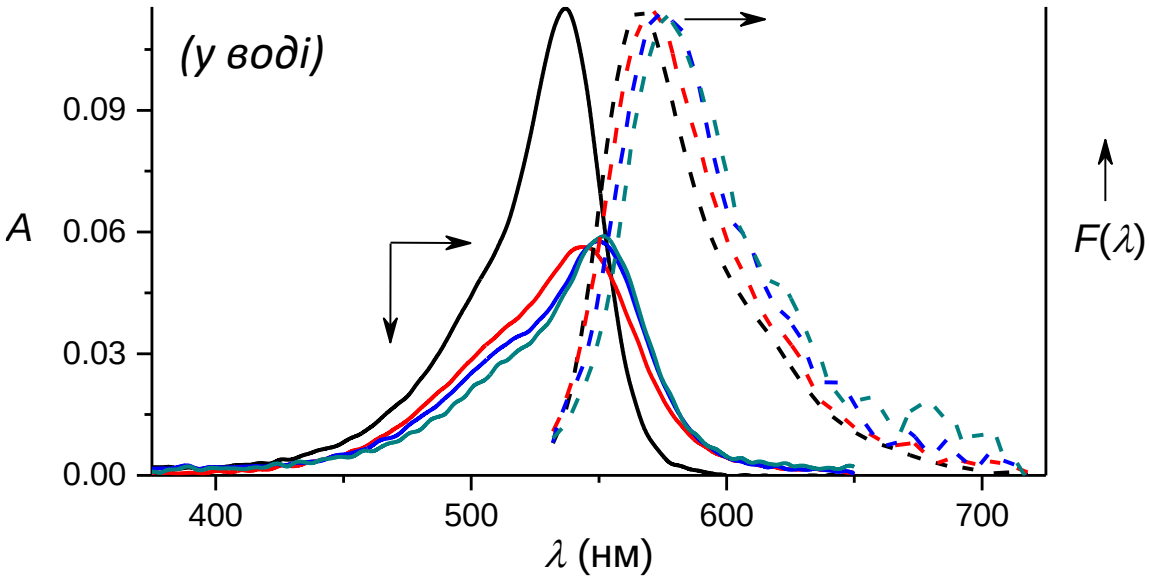
Залежність фотопровідності J_{PH} від напруженості зовнішнього електричного поля E в зразкові Al/PEPC + 0.5% барвника / SnO_2 (товщина = 1.2 мкм, I = 8 Вт•м$^{-2}$)



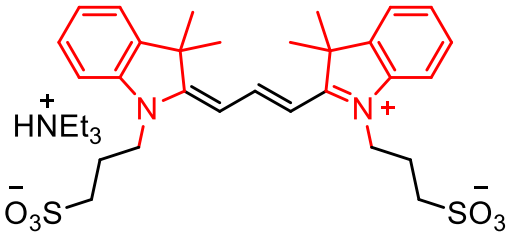
Взаємодія поліметинів із нанодіамантами

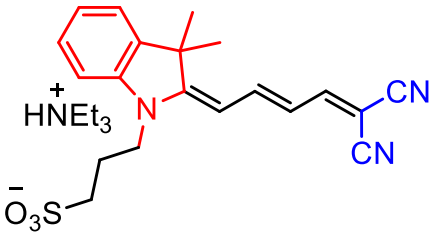
*A.A.Ishchenko, N.O.Mchedlov-Petrossyan,... , A.V.Kulinich, ChemPhysChem 2019, **20**, 1028-1035*

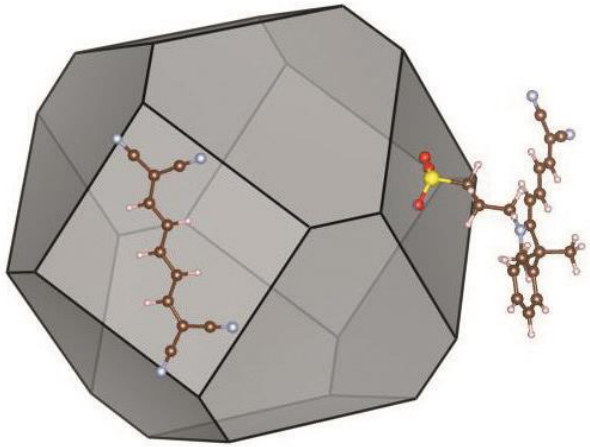




- взаємодія відбувається тільки за електростатичним механізмом
- батохромні зсуви смуг поглинання та флуоресценції
- гасіння флуоресценції в присутності нанодіамантів
- великі константи адсорбційної рівноваги

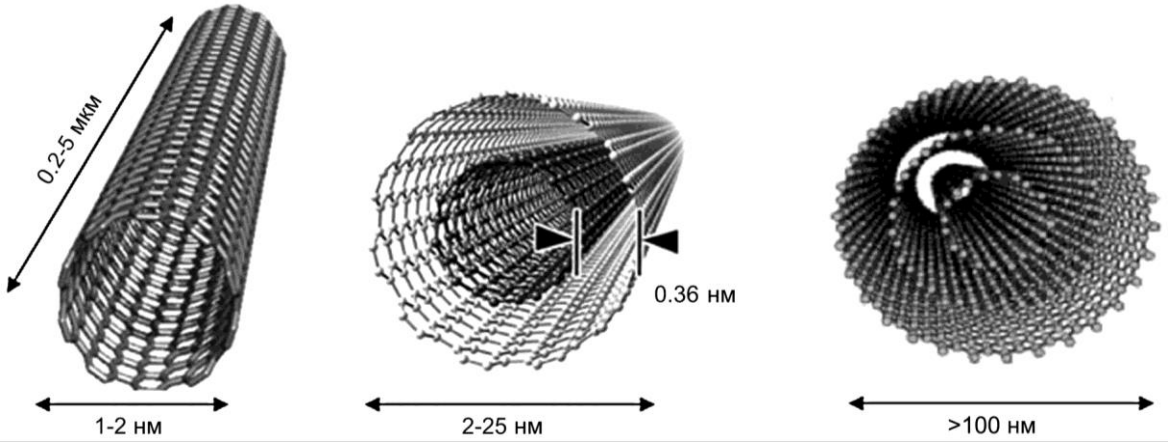


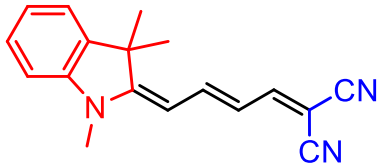




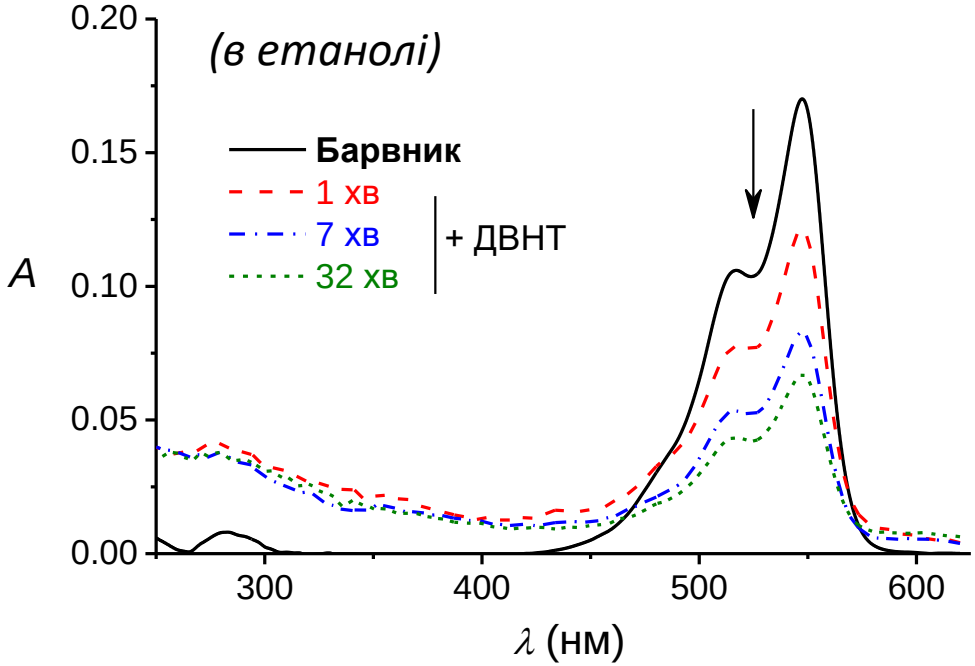
Взаємодія поліметинів з вуглецевими нанотрубками

*О.О.Іщенко, А.В.Кулініч та ін., Наносист. Наноматер. Нанотехн. 2017, **15**, 337-344*



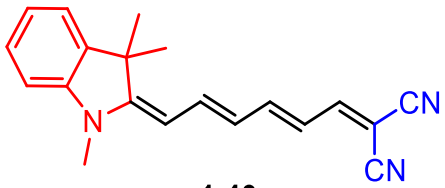


ДВНТ — двостінні вуглецеві нанотрубки

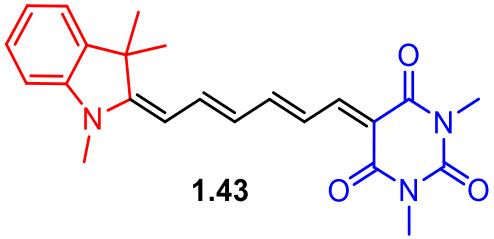


Мероціаніни в якості активних лазерних середовищ

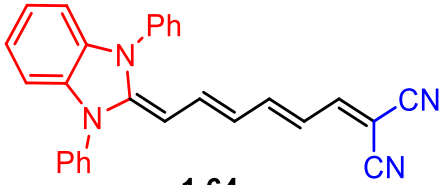
*V.A.Svetlichnyi, A.A.Ishchenko, ..., A.V.Kulinich, Opt. Commun. 2008, **281**, 6072–6079*
*D.A.Afanasyev, ..., A.V.Kulinich, A.A.Ishchenko, Optics Spectrosc. 2020, **128**, 61-65*



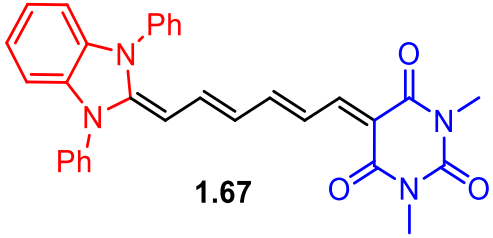
1.40



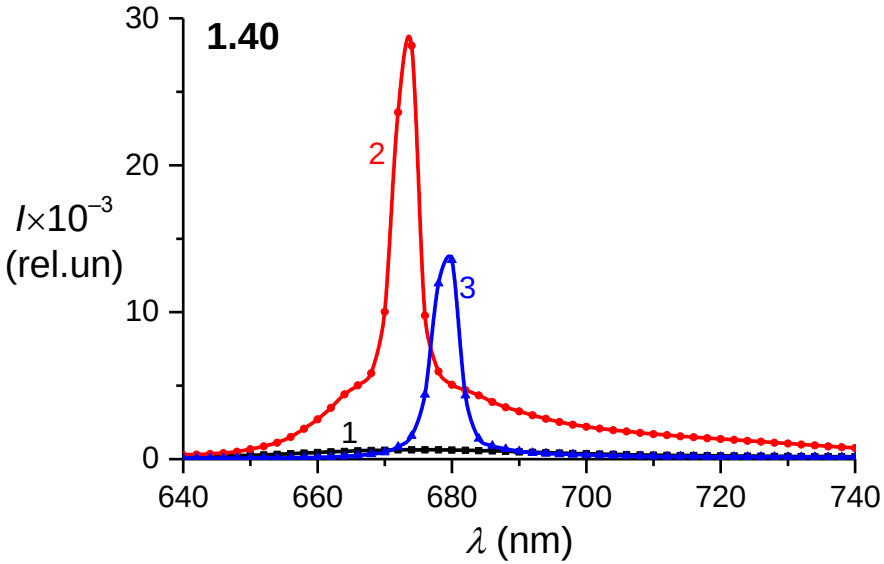
1.43



1.64



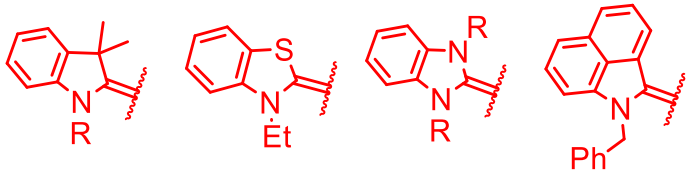
1.67

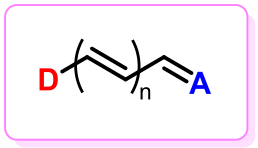


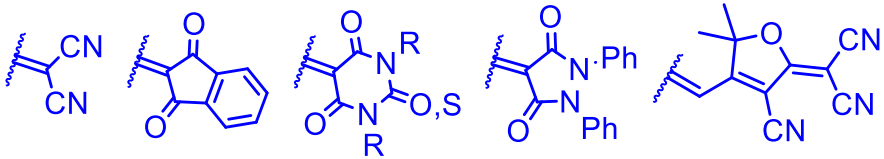
Спектри вимушеного випромінювання барвника **1.40** в етанолі (P = 30 МВт/см^2):
(1) $C = 1\times10^{-4}$ моль/л
(2) $C = 1\times10^{-4}$ моль/л + Ag(nano) = 1×10^{-12} моль/л
(3) $C = 2.5\times10^{-4}$ моль/л

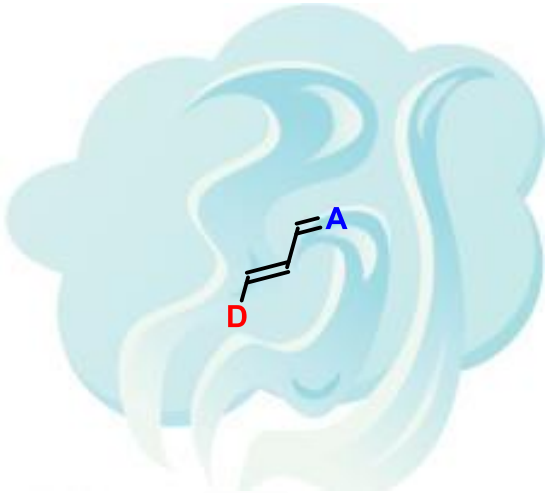
- ефективні активні лазерні середовища незалежно від сольватохромії
- високі ККД генерації, навіть при невисоких квантових виходах флуоресценції
- додавання наночастинок срібла збільшує перетин поглинання та інтенсивність флуоресценції → дозволяє знизити поріг генерації

Висновки

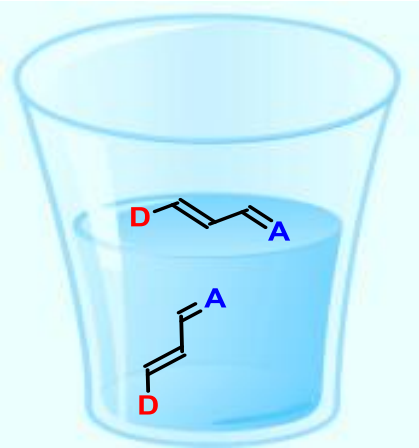




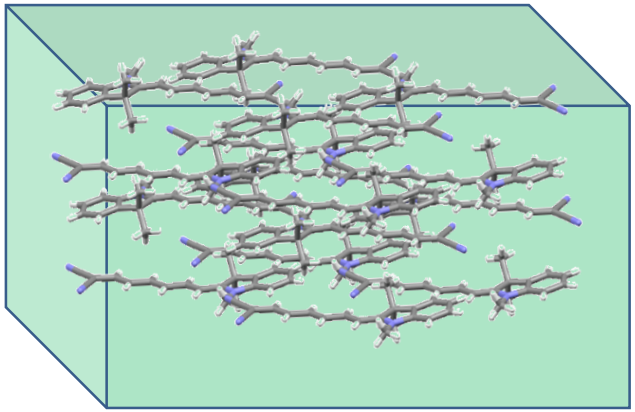




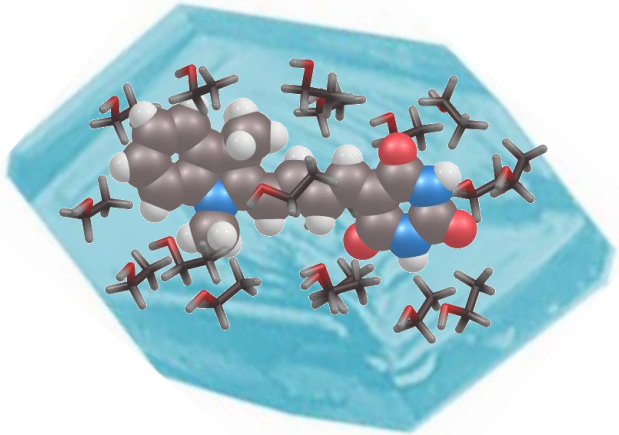
газова фаза



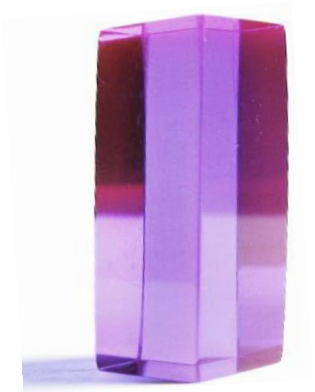
рідкі розчини



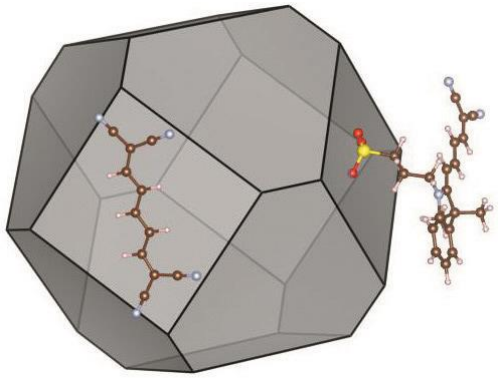
кристали



заморожені розчини



полімери



наноструктури