

Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Цикл наукових праць

на здобуття премії Президента України для молодих вчених

**БУДОВА ТА ФОТОНІКА МЕРОЦІАНІНІВ ЯК ПІДҐРУНТЯ  
ДЛЯ РОЗРОБКИ СВІТЛОЧУТЛИВИХ МАТЕРІАЛІВ**

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

**РЕФЕРАТ РОБОТИ**

Київ — 2021

Представлений цикл робіт є серією із 87 наукових праць претендента, яка складається з 56 опублікованих у співавторстві наукових статей [із них 53 індексуються у базі даних Scopus, а 29 — у журналах першого та другого кварталів Scopus], 1 патенту України на винахід, 1 патенту України на корисну модель, та 29 тез доповідей за період 2004-2020 рр. Робота присвячена встановленню загальних закономірностей, які зв'язують спектрально-флуоресцентні властивості мероціанінів з їх будовою та природою середовища, виявленню чинників, що зумовлюють ці властивості та розробці мероціанінів із практично корисними характеристиками для фоточутливих композитів.

У роботі синтезовані великі ряди мероціанінів, у яких послідовно змінюються усі ключові структурні характеристики: електронодонорність донорної кінцевої групи, електроноакцепторність акцепторної групи та довжина поліметинового ланцюга. На їх прикладі закономірності електронної будови мероціанінів вперше систематично вивчені залежно від донорно-акцепторних властивостей кінцевих груп, довжини хромофора та полярності розчинника, з аналізом як максимумів спектральних смуг так і їх форми.

Показано, що знак сольватохромії мероціанінів може залежати не тільки від характеристик кінцевих груп, а й від довжини поліметинового ланцюга. Виявлено й пояснено нетипову сольватохромію похідних незаміщеної барбітурової кислоти, диполярність яких у апротонних сильно нуклеофільних розчинниках є значно меншою, ніж у їх 1,3-діалкілзаміщених аналогів.

Встановлено, що всупереч домінуючій раніше думці про більший об'єм сольватофлуорохромії в порівнянні з сольватохромією в донорно-акцепторних сполук із позитивним знаком останньої, для мероціанінів більше характерна зворотна тенденція. На основі аналізу спектральних даних цей факт пояснений більшою електронною симетрією їх хромофора в флуоресцентному стані  $S_1$  порівняно з основним станом  $S_0$ . Вперше на численних прикладах показано, що для позитивно сольватохромних мероціанінів ріст полярності середовища, а для негативно сольватохромних її зменшення, супроводжується ростом квантових виходів флуоресценції (КВФ) і зменшенням стоксових зсувів.

Виявлено, що хімічні зсуви С-атомів кінцевих груп, що безпосередньо з'єднані з ланцюгом, найбільш чутливі до зміни дипольності мероціанінового хромофора, а, відповідно, вони рекомендовані як репери при вивченні електронної будови мероціанінів методом ЯМР спектроскопії.

Методом циклічної вольтамперометрії визначено положення граничних молекулярних орбіталей для великого ряду поліметинових барвників — варіювалися донорні й акцепторні властивості кінцевих груп, довжина хромофора, електронна симетрія, ізомерія та заряд хромофора (катіонні, аніонні, нейтральні мероціаніни). Співставлення отриманих даних із результатами квантово-хімічних розрахунків розкрило необхідність врахування впливу розчинника й дозволило вибрати оптимальні методи розрахунку та запропонувати кореляційні рівняння, які дозволяють швидко й із високою точністю оцінювати положення рівнів НОМО та LUMO поліметинів різної будови.

Синтезовані вінілогічні ряди барвників із триметиленовою містковою групою, що з'єднує N-атом індолу та  $\alpha$ -положення поліметинового ланцюга й забезпечує підвищення їх леткості та термостабільності. Знайдено, що незважаючи на більшу структурну жорсткість флуоресценція отриманих сильно дипольних мероціанінів і катіонних барвників є слабшою, ніж у їх аналогів без місткової групи. Це пояснено тим, що така група як електронодонорний замісник посилює вібронні взаємодії в їх хромофорах. Уперше зареєстровані електронні спектри поглинання й спектри енергетичних втрат електронів мероціанінів у газовій фазі. Ці дані дали можливість експериментально оцінити вплив сольватації на їх структуру й спектрально-флуоресцентні властивості та стали реперами для вибору квантово-хімічних методів розрахунку мероціанінів.

Систематичний квантово-хімічний аналіз структури та властивостей мероціанінів у основному ( $S_0$ ) й флуоресцентному збудженому ( $S_1$ ) станах виявив, що для мероціанінів у стані  $S_1$  збільшується внесок структури ідеального поліметину, а чергування заряду в хромофорі зменшується, що веде до зменшення впливу розчинника на положення й форму смуг флуоресценції.

Методом РСА досліджено ряди мероціанінів, у яких варіювалися донорно–акцепторні властивості кінцевих груп і довжина поліметинового ланцюга. Установлено, що в кристалічному стані для них, як і в розчинах, може реалізуватися весь спектр полієн–поліметинових структур, причому структура диполярного полієну досягається в кристалі без участі кристалізаційного розчинника, а головним фактором, який визначає їх електронну структуру у твердому стані є донорно-акцепторні властивості кінцевих груп.

На прикладі аналогів мероціаніну Брукера з *трет*-бутильними групами в *орто*-положеннях до атома азоту в піридиновому ядрі та атома кисню в оксистирильному вперше вивчено сольватохромію барвників із почерговим блокуванням нуклеофільної, електрофільної та обох типів специфічної сольватації одночасно.

Розроблено концепцію створення сильно диполярних мероціанінів, користуючись якою синтезовані барвники, що досягають структури диполярного полієну у найменш полярних розчинниках (гексан) і, відповідно, виявляють “повну” негативну сольватохромію. Показано, що негативна сольватохромія легше реалізується для коротких вінілогів мероціанінів. Отримані рекордно сольватохромні барвники, чії квантові виходи флуоресценції сильно залежать від полярності розчинника, що робить їх перспективними флуоресцентними зондами полярності.

Виявлено, що у випадку сильно диполярних мероціанінів заморожування їх розчинів у етанолі супроводжується розширенням їх смуг поглинання та флуоресценції, а також зменшенням інтенсивності флуоресценції та навіть збільшенням стоксових зсувів, незважаючи на виморожування коливальних та обертальних ступенів свободи та блокування *транс-цис* ізомеризації. Це обумовлено зміщенням їх електронної будови в бік диполярного полієну внаслідок росту полярності розчинника при низькій температурі.

Виявлено нетипове для донорно-акцепторних сполук із карбонільними групами в акцепторному фрагменті, різке зменшення інтенсивності флуоресценції в протонодонорних розчинниках мероціанінів на основі 1,3-індандіону.

За допомогою TD-DFT аналізу розкрито, що цей нетривіальний ефект обумовлений стабілізацією диполь-забороненого  $\pi^*$ -стану, пов'язаного зі збудженням на  $\pi$ -орбіталь, локалізовану на акцепторній групі.

На основі аналізу їх вініленових зсувів, девіацій і форми смуг мероціанінів похідних 1,2-дифеніл-3,5-піразолідиндіону показано, що акцепторність даного залишку, який вважався найсильнішою  $\pi$ -акцепторною кінцевою групою поліметинів, була значно переоцінена, й він поступається за цим параметром тіобарбітуровому. За допомогою TD-DFT та CC2 розрахунків показано, що низькі квантові виходи флуоресценції похідних 3,5-піразолідиндіону обумовлені присутністю забороненого  $\pi^*$ -стану.

Розроблена стратегія синтезу мероціанінів на основі акцепторного залишку триціанофурану (TCF), які інтенсивно поглинають світло та флуоресціюють у практично важливому ближньому ІЧ діапазоні (750-920 нм).

На основі (TD)-DFT аналізу виявлено, що в поліметинах на основі бензо[*cd*]індолу, на відміну від похідних індолу чи бензімідазолу, граничні МО значною мірою локалізовані на даній кінцевій групі. Це обумовлює посилення вібронних взаємодій у їх довгохвильових електронних переходах, а також сильну альтернацію зв'язків у хромофорі в флуоресцентному стані, що пояснює слабку флуоресценцію бензо[*cd*]індольних барвників.

Встановлено, що сорбція поліметинів гідрозолями нанодіамантів визначається електростатичними взаємодіями, що забезпечують у таких системах дуже великі константи зв'язування. Це що робить їх перспективними для транспорту зондів або ліків. Показано, що вуглецеві нанотрубки здатні нековалентно зв'язувати поліметинові барвники. Зважаючи на те, що досліджувані барвники не адсорбуються поверхнею планарних  $sp^2$ -вуглецевих наноструктур, наприклад, нанографітів, зроблено висновок, що відбувається інтеркаляція молекул поліметинів у внутрішню порожнину нанотрубок або ж у міжшаровий простір у випадку багатостінних структур.

Вперше систематично вивчено мероціаніни в полімерах різної полярності. Знайдено, що в полімерах мероціаніни з позитивною сольватохромією менш

схильні до агрегації, ніж обернено чи негативно сольватохромні, що пояснено більшою дипольністю останніх. Показано, що керувати їх агрегацією можна шляхом варіювання структури барвників та полярності полімеру.

Встановлено, що в плівках фотопровідних карбазольних полімерів допованих мероціанінами виникнення фото-е.р.с. спостерігається лише при високих концентраціях барвників, при яких відбувається їх агрегація. При цьому для позитивно сольватохромних мероціанінів величина фото-е.р.с. зростає при подовженні хромофора, а для негативно сольватохромних зменшується.

Показано, що мероціаніни незалежно від типу сольватохромії є ефективними активними лазерними середовищами, що обумовлено наближенням їх у флуоресцентному стані до структури ідеального поліметину, що знижує ймовірність фотоізомеризації та послаблює вібронні взаємодії. Завдяки посиленню радіаційного розпаду флуоресцентного стану за рахунок вимушеного випромінювання високий ККД генерації досягається навіть для барвників з невисокими квантовими виходами флуоресценції.

Встановлено, що отримані методом лазерної абляції плазмонні наночастинки срібла та золота по-різному впливають на спектрально-флуоресцентні властивості мероціанінів. Наночастинки срібла при невисоких їх концентраціях викликають збільшення перетину поглинання та інтенсивності флуоресценції при незмінному часі життя флуоресцентного стану, що вказує на динамічний механізм ефекту. Наночастинки золота при низьких концентраціях не впливають на інтенсивність поглинання мероціанінів. Показано, що додавання плазмонних НЧ срібла дозволяє суттєво зменшити поріг генерації лазерного випромінювання.

**Методи дослідження:** органічний синтез, ЯМР спектроскопія, електронні спектри поглинання, стаціонарні спектри флуоресценції, математичний аналіз форми спектральних смуг, поляризація флуоресценції, нестаціонарні (миттєві) спектри поглинання та флуоресценції, рентгеноструктурний аналіз, циклічна вольтамперометрія, спектроскопія енергетичних втрат електронів, квантово-хімічні розрахунки, елементний аналіз, хроматографія.

**Наукова новизна одержаних результатів.** На основі комплексного дослідження рядів синтезованих мероціанінів, із широким залученням квантово-хімічних розрахунків, установлені загальні закономірності, які зв'язують спектрально-флуоресцентні властивості з їх будовою у газовій фазі, рідких та твердих розчинах, кристалічному стані та в присутності наночастинок різної природи, а також виявлені чинники, що їх визначають.

Уперше проаналізовані структура та властивості мероціанінів у збудженому флуоресцентному стані  $S_1$ . Виявлено, що в порівнянні з основним станом  $S_0$  флуоресцентний стан мероціанінів має більшу електронну симетрію хромофора, наближаючись до структури ідеального поліметину. Виявлено новий тип безвипромінювальної дезактивації флуоресцентного стану мероціанінів, що визначається присутністю низько розташованих заборонених  $\pi\pi^*$  збуджених станів. На основі отриманих даних розроблені наукові засади дизайну мероціанінів із високим квантовим виходом флуоресценції.

Всупереч традиційним уявленням, показано, що структура диполярного полієну може досягатися для мероціанінів у неполярних середовищах, а також у кристалі без молекул розчинника в упаковці, визначаючись лише донорно-акцепторними властивостями кінцевих груп та довжиною хромофору.

Запропоновані нетипові підходи до керування спектрально-флуоресцентними властивостями мероціанінів шляхом додавання детонаційних нанодіамантів, вуглецевих нанотрубок та плазмонних наночастинок металів, які відкривають нові можливості їх практичного застосування.

Виявлено, що мероціаніни, незважаючи на їх несолеподібну структуру, здатні сильно агрегувати в полімерних матрицях. Показано, що ці процеси впливають не тільки на спектральні властивості, але й на фотогенерацію зарядів у таких композитах, яка відповідає за їх фотопровідність, фотовольтаїчний ефект і голографічну ефективність. Запропоновані шляхи подолання агрегації як за рахунок варіювання полярності полімеру, так і за рахунок хімічної модифікації мероціанінів.

**Практична значимість роботи.** Синтезовані ряди нових мероціанінів, які характеризуються широким набором спектральних властивостей і серед яких виявлені сполуки перспективні як компоненти світлочутливих матеріалів для фототермопластичної голографії, фотовольтаїки, електролюмінесценції тощо. Запропоновані кореляційні рівняння, які забезпечують швидку й точну оцінку положення рівнів НОМО та LUMO поліметинів різної хімічної будови та йонності.

Розроблені сенсibilізовані мероціанінами полімерні фотонапівпровідникові голографічні середовища для неруйнівного контролю деталей, які характеризуються високою селективністю та не потребують спеціального захисту від розсіяного світла (*патент України 100823 на винахід від 25.01.2013*). Їх переваги перед аналогами сенсibilізованими йонними барвниками полягають у відсутності темнових токів та меншому енергетичному бар'єрі розділення генерованих електрон-діркових пар. Максимальне отримане значення дифракційної ефективності склало 23-25%, а інформаційні характеристики композитів на основі карбазолвмісних полімерів не погіршувалися після 500 циклів запису/стирання зі співвідношенням сигнал/шум відтворених зображень не нижче 80.

Створені нові фотовольтаїчні середовища на основі мероціанінів та карбазолвмісних полімерів (*патент України 115954 на корисну модель від 10.05.2017*), які показували високу ефективність перетворення світлової енергії в електричну й були простіші у виготовленні в порівнянні з відомими аналогами.

Створені ефективні активні лазерні середовища на основі мероціанінів і наночастинок срібла, які характеризуються низьким порогом генерації та високим ККД.

Знайдені закономірності, які пов'язують електронну будову та спектрально-флуоресцентні властивості мероціанінів з їх будовою й природою середовища, стали основою для цілеспрямованого дизайну барвників. Зокрема, розроблені хромофори, інтенсивні смуги поглинання й



флуоресценції яких лежать у практично важливій ближній ІЧ області спектру. Створені мероціаніни з рекордною сольватохромією, для яких не тільки забарвлення, але й квантовий вихід флуоресценції закономірно залежать від полярності середовища, що робить їх перспективними зондами полярності для біомедичних досліджень.

Виявлений високий ступінь зв'язування мероціанінів із гідрозолями нанодіамантів може бути використаний для доставки ліків і зондів на основі мероціанінів на платформі нанодіамантів без ковалентного зв'язування з нею.

Робота є цілісним, актуальним дослідженням і має важливе практичне значення для розвитку світлочутливих функціональних матеріалів для органічної електроніки. За її результатами у 2020 році Кулінічем А. В. захищено дисертаційну роботу зі спеціальності 02.00.03 — органічна хімія на тему “Електронна будова та спектрально-флуоресцентні властивості мероціанінів у різних середовищах” та здобуто науковий ступінь доктора хімічних наук. Загальна кількість посилань на публікації представленого циклу робіт станом на лютий 2021 року складає 568 за базою даних Scopus, 575 за базою даних Web of Science, 837 за Google Scholar. Індекс Гірша (h-індекс) її автора, Кулініч А. В., станом на лютий 2021 року складає 13 за базами даних Scopus та Web of Science, 17 за Google Scholar.

Претендент на присудження премії Президента України

для молодих вчених

с.н.с., доктор хім. наук



Кулініч А. В.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

претендента на здобуття премії Президента України для молодих вчених  
**Кулініча Андрія Володимировича**  
об'єднаних загальною тематикою “Будова та фотоніка мероціанінів  
як підґрунтя для розробки світлочутливих матеріалів”

### СТАТТІ У ПЕРІОДИЧНИХ ФАХОВИХ ВИДАННЯХ

1. Davidenko N.A. / Influence of merocyanine colors on photoconduction of films of poly-N-epoxypropylcarbazole in visible spectrum part / N.A. Davidenko, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, D.A. Melenevskij // *Khimicheskaya Fiz.* – 2004. – Vol. 23, № 11. – P. 60–66.
2. Davidenko N.A. / Influence of the sign of solvatochromism of merocyanines on their photoelectric properties in polymer films / N.A. Davidenko, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, D.A. Melenevskii // *J. Appl. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 71, № 5. – P. 641–647.
3. Davidenko N.A. / Photoconductive organic materials for the near-IR radiation range / N.A. Davidenko, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, N.G. Kuvshinsky, **A.V. Kulinich**, O.Y. Neiland, M.V. Plotniece // *Russ. Chem. Bull.* – 2004. – Vol. 53, №8. – P. 1674–1680.
4. Davidenko N. / Polymeric compositions having near IR photoconduction / N. Davidenko, N. Kuvshinsky, D. Melenevsky, N. Derevyanko, A. Ishchenko, **A. Kulinich**, O. Neiland, M. Plotniece // *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* – 2004. – Vol. 7, № 2. – P. 217–221.
5. Davidenko N.A. / Holographic recording media based on systems with intramolecular and intermolecular charge transfer / N.A. Davidenko, A.A. Ishchenko, L.I. Kostenko, N.G. Kuvshinskii, **A.V. Kulinich**, D.A. Melenevskii, D.D. Mysyk, R.D. Mysyk, V.A. Pavlov, N.G. Chuprina // *High Energy Chem.* – 2005. – Vol. 39, № 4. – P. 254–262.
6. Manzhara V.S. / Photo- and electroluminescence of merocyanine dye M-440 / V.S. Manzhara, R.D. Fedorovich, A.B. Verbitsky, **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – Vol. 426. – P. 303–312.
7. Bondarev S.L. / Influence of the polarity of a medium on the photonics of a merocyanine dye with a high quadratic polarizability / S.L. Bondarev, S.A. Tikhomirov, V.N. Knyukshto A.A. Turban, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // *Opt. Spectrosc.* – 2005. – Vol. 99, № 1. – P. 49–55.
8. **Kulinich A.V.** / Synthesis and spectral properties of malononitrile-based merocyanine dyes / **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – Vol. 54, № 12. – P. 2820–2830.
9. Ищенко А.А. / Применение метода ЯМР 1H спектроскопии для изучения сольватохромии мероцианинов / А.А. Ищенко, **А.В. Кулинич** // *Доповіді НАН України.* – 2005. – № 10. – С. 131–137.
10. Bondarev S.L. / Effect of the polymethine chain length, the polarity and temperature of the medium on the spectroscopic properties of merocyanine dyes / S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto, A.A. Turban, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // *J. Appl. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 73, № 1. – P. 25–34.
11. Ishchenko A.A. / Thermochromism and thermofluorochromism of merocyanines with a positive solvatochromism / A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto, A.A. Turban // *Opt. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 101, № 1. – P. 90–97.
12. **Kulinich A.V.** / Synthesis, structure, and solvatochromism of merocyanine dyes based on barbituric acid / A.V. Kulinich, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2006. – Vol. 76, № 9. – P. 1441–1457.
13. Bondarev S.L. / Fluorescence and solvatochromism of a merocyanine dye with a high quadratic polarizability in solutions and polymer films / S.L. Bondarev, S.A. Tikhomirov, V.N. Knyukshto, A.A. Turban, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, I. Ledoux // *J. Lumin.* – 2007. – Vol. 124, № 1. – P. 178–186.

14. **Kulinich A.V.** / Electronic structure and solvatochromism of merocyanines based on N,N-diethylthiobarbituric acid / **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2007. – Vol. 188, № 2–3. – P. 207–217.
15. Ishchenko A.A. / Photodynamics of polyene-polymethine transformations and spectral fluorescent properties of merocyanine dyes / A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111, № 51. – P. 13629–13637.
16. **Kulinich A.V.** / Molecular and crystal structure of di- and hexamethine merocyanine dyes - Derivatives of 3H-indole and malononitrile - Manifesting positive solvatochromism / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko, S.V. Shishkina, I.S. Konovalova, O.V. Shishkin // *J. Struct. Chem.* – 2007. – Vol. 48, № 5. – P. 914–921.
17. Ishchenko A.A. / Structure and fluorescence properties of merocyanine dyes derived from dimethylbarbituric acid / A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2007. – Vol. 77, № 10. – P. 1787–1798.
18. **Kulinich A.V.** / Electronic structure and solvatochromism of merocyanines NMR spectroscopic point of view / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko, U.M. Groth // *Spectrochim. Acta A.* – 2007. – Vol. 68, № 1. – P. 6–14.
19. Svetlichnyi V.A. / Investigation of two-photon absorption of merocyanine dyes in Nd:YAG laser excitation / V.A. Svetlichnyi, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, T.N. Kopylova, **A.V. Kulinich** // *Atmos. Ocean. Opt.* – 2008. – Vol. 21, № 8. – P. 594–597.
20. Davidenko N.A. / Sensitization of the electrooptical effect by a merocyanine dye in polymers of azobenzene derivatives / N.A. Davidenko, I.I. Davidenko, I.A. Savchenko, A.N. Popenaka, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // *High Energy Chem.* – 2008. – Vol. 42, № 2. – P. 123–126.
21. **Kulinich A.V.** / Synthesis and spectral properties of cyanine dyes-Derivatives of 10,10-dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6H-pyrido[1,2-a]indolium / **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2008. – Vol. 198, № 2–3. – P. 119–125.
22. **Kulinich A.V.** / Structure and fluorescence properties of indole cyanine and merocyanine dyes with partially locked polymethine chain / **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2008. – Vol. 200, № 2–3. – P. 106–113.
23. **Kulinich A.V.** / Structure and fluorescent properties of merocyanines based on N,N-diethylthiobarbituric acid / **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2008. – Vol. 197, №1. – P. 40–49.
24. Ishchenko A.A. / Electronic structure and fluorescent properties of malononitrile-based merocyanines with positive and negative solvatochromism / A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto // *Opt. Spectrosc.* – 2008. – Vol. 104, № 1. – P. 57–68.
25. Svetlichnyi V.A. / Nonlinear optical characteristics and lasing ability of merocyanine dyes having different solvatochromic behaviour / V.A. Svetlichnyi, A.A. Ishchenko, E.A. Vaitulevich, N.A. Derevyanko, **A.V. Kulinich** // *Opt. Commun.* – 2008. – Vol. 281, № 24. – P. 6072–6079.
26. **Kulinich A.V.** / Merocyanine dyes: synthesis, structure, properties and applications / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko // *Russ. Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 78, № 2. – P. 141–164.
27. **Kulinich A.V.** / Merocyanines based on 1,3-indanedione: Electronic structure and solvatochromism / **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, E.K. Mikitenko, A.A. Ishchenko // *J. Phys. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 24, № 8. – P. 732–742.
28. Kashapova E.R. / Quantum-chemical study of relation of spectral and luminescent properties of positively solvatochromic malononitrile-based merocyanine dyes with their structure / E.R. Kashapova, O.K. Bazyl', V.A. Svetlichnyi, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // *Opt. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 110, № 1. – P. 9–19.

29. Davidenko N. / Reversible holographic recording media based on polymeric composites and their use in energy-saving technologies / N. Davidenko, I. Davidenko, A. Ishchenko, **A. Kulinich**, V. Pavlov, S. Studzinsky, N.Chuprina // *Appl. Opt.* – 2012. – Vol. 51, № 10. – P. C48–C54.
30. Voiciuk V. / Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femto-second laser photolysis / V. Voiciuk, K. Redeckas, N.A. Derevyanko, **A.V. Kulinich**, M. Barkauskas, M. Vengris, V. Sirutkaitis, A.A.Ishchenko // *Dyes Pigm.* – 2014. – Vol. 109. – P. 120–126.
31. **Kulinich A.V.** / Effect of electronic asymmetry and the polymethine chain length on photoprocesses in merocyanine dyes / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko, A.K. Chibisov, G.V. Zakharova // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2014. – Vol. 274. – P. 91–97.
32. **Kulinich A.V.** / Fluorescent properties of merocyanines based on 1,3-indandione / **A.V. Kulinich**, E.K. Mikitenko, A.A. Ishchenko // *Opt. Spectrosc.* – 2015. – Vol. 119, № 1. – P. 39–48.
33. Bulavko G.V. / Effect of the structure of polymethine dyes on their photovoltaic properties in polymer films / G.V. Bulavko, N.A. Davidenko, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // *Theor. Exp. Chem.* – 2015. – Vol. 51, № 1. – P. 37–44.
34. **Kulinich A.V.** / Fluorescence of carbonyl-containing intraionic polymethines / **A.V. Kulinich** // *Methods Appl. Fluoresc.* – 2016. – Vol. 4, № 3. – 034006.
35. Ishchenko A.A. / The unusual solvatochromism and solvatofluorochromism of longwave absorbing and emitting barbiturate merocyanine dyes / A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // *Methods Appl. Fluoresc.* – 2016. – Vol. 4, № 3. – 034001.
36. **Kulinich A.V.** / Scope of negative solvatochromism and solvatofluorochromism of merocyanines / **A.V. Kulinich**, E.K. Mikitenko, A.A. Ishchenko // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18, № 5. – P. 3444–3453.
37. Ishchenko A.A. / Effect of donor terminal group and polymethine chain length on structure of merocyanine dyes in the crystal state / A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, S.V. Shishkina // *Dyes Pigm.* – 2017. – Vol. 145, – P. 181–188.
38. Bulavko G.V. / Photovoltaic effect in dye-doped polymer films with free-surface and sandwich structures / G.V. Bulavko, N.A. Davidenko, A.G. Shkavro, O.V. Tretyak, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // *Funct. Mater. Lett.* – 2017. – Vol. 10, № 2. – 1750007.
39. Derevyanko N.O. / Interaction of polymethine dyes of different ionicity and carbon nanostructures / N.O. Derevyanko, O.O. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, L.F. Sharanda, S.V. Shulga, V.M.Ogenko // *Nanosistemi, Nanomater. Nanotehnologii.* – 2017. – Vol. 15, № 2. – P. 337–344.
40. **Kulinich A.V.** / Synthesis, electronic structure and spectral fluorescent properties of vinylogous merocyanines derived from 1,3-dialkyl-benzimidazole and malononitrile / **A.V. Kulinich**, E.K. Mikitenko, A.A. Ishchenko // *Spectrochim. Acta A.* – 2017. – Vol. 171. – P. 317–324.
41. **Kulinich A.V.** / Electron impact excitation of the merocyanine molecule in the gas phase / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko, I.N. Kukhta, L.K. Mitryukhin, S.M. Kazakov, A.V. Kukhta // *Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 503. – P. 20–24.
42. **Kulinich A.V.** / Low-temperature effect on the electronic structure and spectral-fluorescent properties of highly dipolar merocyanines / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto // *J. Phys. Chem. A.* – 2018. – Vol. 122, № 50. – P. 9645–9652.
43. Ishchenko A.A. / UV–Vis absorption spectra and electronic structure of merocyanines in the gas phase / A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, S.L. Bondarev, T.F. Raichenok // *Spectrochim. Acta A.* – 2018. – Vol. 190. – P. 332–335.
44. **Kulinich A.V.** / Effect of structure on the photovoltaic properties of merocyanine dyes in polymer films / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko, G.V. Bulavko, N.A. Davidenko // *Theor. Exp. Chem.* – 2018. – Vol. 54, № 3. – P. 178–185.

45. Aimukhanov A.K. / Effect of silver and gold nanoparticles on the spectral and luminescent properties of a merocyanine dye / A.K. Aimukhanov, N.K. Ibrayev, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulnich** // *Theor. Exp. Chem.* – 2018. – Vol. 54, № 6. – P. 369–374.
46. **Kulnich A.V.** / Effect of temperature on the spectral fluorescent properties of positively solvatochromic merocyanines / **A.V. Kulnich**, A.A. Ishchenko, S.L. Bondarev, A.A. Sukhodola // *Theor. Exp. Chem.* – 2018. – Vol. 54, № 5. – P. 331–338.
47. **Kulnich A.V.** / Sorption of polymethine dyes on nanographites and carbon nanotubes / **A.V. Kulnich**, A.A. Ishchenko, L.F. Sharanda, S.V. Shulga, V.M. Ogenko // *Ukr. J. Phys.* – 2018. – Vol. 63, № 5. – P. 379–385.
48. Ishchenko A.A. / Interaction of polymethine dyes with detonation nanodiamonds / A.A. Ishchenko, N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.N. Kriklya, A.P. Kryshtal, E. Ōsawa, **A.V. Kulnich** // *ChemPhysChem.* – 2019. – Vol. 20, № 8. – P. 1028–1035.
49. **Kulnich A.V.** / Electronic structure of merocyanine dyes derived from 3H-indole and malononitrile in the ground and excited states: DFT/TD-DFT analysis / **A.V. Kulnich**, A.A. Ishchenko // *Comput. Theor. Chem.* – 2019. – Vol. 1154. – P. 50–56.
50. **Kulnich A.V.** / Structure and redox properties of polymethine dyes: Electrochemical and DFT/TD-DFT study / **A.V. Kulnich**, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, N.B. Gusyak, I.M. Kobasa, P.P. Romańczyk, S.S. Kurek // *Dyes Pigm.* – 2019. – Vol. 161. – P. 24–33.
51. **Kulnich A.V.** / Structures and fluorescence spectra of merocyanine dyes in polymer films / **A.V. Kulnich**, A.A. Ishchenko // *J. Appl. Spectrosc.* – 2019. – Vol. 86, № 1. – P. 35–42.
52. Humeniuk H.V. / Merocyanines based on 1,2-diphenyl-3,5-pyrazolidinedione / H.V. Humeniuk, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulnich** // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 43, № 35. – P. 13954–13966.
53. **Kulnich A.V.** / Effect of bulky substituents in the donor and acceptor terminal groups on solvatochromism of Brooker's merocyanine / **A.V. Kulnich**, V.V. Kurdyukov, A.A. Ishchenko // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 53, № 19. – P. 7379–7385.
54. **Kulnich A.V.** / Structural background of fast nonradiative deexcitation of benzo[cd]indole polymethine dyes / **A.V. Kulnich**, A.A. Ishchenko // *Comput. Theor. Chem.* – 2020. – Vol. 1178. – P. 112782.
55. **Afanasyev D.A.** / Spectral-luminescence and lasing properties of merocyanine dye solutions in the presence of silver nanoparticles / D.A. Afanasyev, N.K. Ibrayev, G.S. Omarova, **A.V. Kulnich**, A.A. Ishchenko // *Opt. Spectrosc.* – 2020. – Vol. 128, № 1. – P. 61–65.
56. Derevyanko N.A. / Deeply coloured and highly fluorescent dipolar merocyanines based on tricyanofuran / N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulnich** // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22, № 5. – P. 2748–2762.

#### ПАТЕНТИ УКРАЇНИ

57. Давиденко М.О. / Оптичне середовище для реєстрації оптичних голограм / М.О. Давиденко, **А.В. Кулініч**, О.О. Іщенко, Ю.П. Гетьманчук, С.Л. Студзинський, М.Г. Чуприна, Н.О. Дерев'янку, О.В. Мокринська // Патент України UA100823. – 25.01.2013.
58. Мокринська О.В. / Органічне фотовольтаїчне середовище на основі карбазолвмісних полімерів і поліметинових барвників / О.В. Мокринська, Г.В. Булавко, М.О. Давиденко, Н.О. Дерев'янку, І.І. Давиденко, **А.В. Кулініч**, О.О. Іщенко, Г.П. Грабчук, С.Л. Студзинський // Патент України UA115954. – 10.05.2017.

#### ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

59. Davidenko N.A. / Photoconduction and effect of an electric field on optical absorption of poly-N-epoxypropylcarbazole films with merocyanines dyes / N.A. Davidenko, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulnich**, D.A. Melenevsky // *Abstr. 5-th Int. Conf. "Electronic Process. Org. Mater."* – Kyiv, Ukraine. – 2004. – P. 32–33.

60. Manzhara V.S. / Photo- and electroluminescence of merocyanine dye M-440 / V.S. Manzhara, R.D. Fedorovich, A.B. Verbitsky, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // Abstr. 5-th Int. Conf. "Electronic Process. Org. Mater." – Kyiv, Ukraine. – 2004. – P. 38.
61. Bondarev S.L. / Second-order nonlinear polarizability and solvatochromism of merocyanine dye in solutions / S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto, S.A. Tikhomirov, A.A. Turban, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, I. Ledoux // Int. Conf. Coherent Nonlinear Opt. (ICONO 2005). – St. Petersburg, Russia. – 2005. – P. IFM7.
62. Bondarev S.L. / Structure and regularities absorption and fluorescence spectra of merocyanine dyes with positive solvatochromy / S.L. Bondarev, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, V.N. Knyukshto, A.A. Turban // 7-th Int. Conf. "Atomic Mol. Pulsed Lasers." – Tomsk, Russia. – 2005. – P. 32.
63. **Kulinich A.V.** / Application of NMR spectroscopy for study of merocyanines / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko // 8-th Young Sci. Conf. Chem. – Konstanz, Germany. – 2006. – P. 52.
64. Davidenko N.A. / Electronic conductivity of polymeric composites in near infrared region / N.A. Davidenko, S.L. Studzinsky, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, N.G. Spitsyna, A.S. Lobach // Int. Conf. "Electronic Process. Org. Mater. – Gurzuf, Ukraine. – 2006. – P. 128.
65. **Kulinich A.V.** / Influence of hydrogen bond on solvatochromy of merocyanines / **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko // III Int. Conf. Hydrog. Bond. Mol. Interact. – Kyiv, Ukraine. – 2006. – P. 119
66. Бондарев С.Л. / Спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства мероцианиновых красителей с положительной и отрицательной сольватохромией / С.Л. Бондарев, В.Н. Кньюкшто, А.А. Турбан, А.А. Ищенко, **А.В. Кулинич** // VI Международная конференция "Лазерная физика и оптические технологии." – Гродно, Беларусь. – 2006. – С. 16-18 (ч.2).
67. Bondarev S.L. / On the nature of fluorescence and vibronic spectra of merocyanines / S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto, A.A. Turban, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // Abstr. Int. Conf. "Modern Probl. Condens. Matter Opt." – Kyiv, Ukraine. – 2006. – P. 28–29.
68. Studzinsky S.L. / Electronic conductivity of several photoconducting polymeric nanocomposites in near infrared region / S.L. Studzinsky, N.A. Davidenko, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, A.V. Kulinich, N.G. Spitsyna, A.S. Lobach // Ukr. Symp. Nanobiotechnology. – Kyiv, Ukraine. – 2006. – P. 151.
69. **Kulinich A.V.** / Synthesis, electronic structure, spectral and luminescent properties of merocyanines derived from thiobarbituric acid / **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko // Int. Conf. "Chemistry Nitrogen Contain. Heterocycles" CNCH-2006. – Kharkiv, Ukraine. – 2006. – P. 262.
70. Kukhta A.V. / Interaction of low-energy electrons with merocyanine molecules in the gas phase / A.V. Kukhta, I.N. Kukhta, S.M. Kazakov, V.A. Andreev, **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, O.L. Neyra, E. Meza // XXV Int. Conf. Photonic, Electron. At. Collisions. – Freiburg, Germany. – 2007. – P. 49.
71. Svetlichnyi V.A. / Investigation of two-photon absorption of merocyanine dyes under excitation by radiation of the Nd:YAG laser / V.A. Svetlichnyi, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, T.N. Kopylova, **A.V. Kulinich** // At. Mol. pulsed lasers. – Tomsk, Russia. – 2007. – P. 31.
72. Bondarev S.L. / Second-order nonlinear polarizability of merocyanine dyes with positive and negative solvatochromism / S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich**, K. Hoang Thi, I. Ledoux // Int. Conf. Coherent Nonlinear Opt. (ICONO 2007). – Minsk, Belarus. – 2007. – P. 106–3.
73. Светличный В.А. / Мероцианины, как новый перспективный класс красителей для лазерной техники и нелинейной оптики / В.А. Светличный, А.А. Ищенко, Е.А. Вайтулевич, Н.А. Деревянко, **А.В. Кулинич** // VII Международная научная

- конференція “Лазерная физика и оптические технологии.” – Минск, Беларусь. – 2008. – С. 118–122 (Т. 3).
74. Davidenko N.A. / Sensitization photothermoplastic holographic media for near IR-range of spectrum by intraionic, neutral and ionic organic dyes / N.A. Davidenko, A.A. Ishchenko, I.V. Kurdyukova, **A.V. Kulinich**, Y.P. Getmanchuk, E.V. Mokrinskaya, V.A. Pavlov, N.G. Chuprina // 7-th Int. Conf. “Electronic Process. Org. Mater.” – Lviv, Ukraine. – 2008. – P. 31.
  75. Svetlichnyi V.A. New merocyanine dyes for quantum electronics / V.A. Svetlichnyi, A.A. Ishchenko, E.A. Vaitulevich, N.A. Derevyanko, **A.V. Kulinich** // Proc. 9-th Russ. Symp. Laser Phys. Laser Technol. – Tomsk, Russia. – 2008. – P. 136–141.
  76. Kukhta A.V. / Spectral properties of merocyanine molecules in the gas phase under interaction with low-energy electrons / A.V. Kukhta, I.N. Kukhta, S.M. Kazakov, V.A. Andreev, A.V. Kulinich, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, O.L. Neyra, E. Meza // 7-th Int. Conf. “Electronic Process. Org. Mater.” – Lviv, Ukraine. – 2008. – P. 26–27.
  77. **Kulinich A.V.** / Merocyanines based on 1,3-indanedione: Electronic structure and solvatochromism / **A.V. Kulinich**, N.A. Derevyanko, E.K. Mikitenko, A.A. Ishchenko // XXII Українська конференція з органічної хімії. – 2010. – С. 285.
  78. **Kulinich A.V.** / Synthesis and electronic spectral studies of merocyanines with weak electron-acceptor heterocyclic groups / **A.V. Kulinich**, E.K. Mikitenko, A.A. Ishchenko // VI Int. Conf. “Chemistry nitrogen Contain. heterocycles” CNCH-2012. – Kharkiv, Ukraine. – 2012. – P. 207.
  79. **Kulinich A.V.** / Electronic structure and photonics of merocyanine dyes / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko // Int. Conf. “Atomic Mol. pulsed lasers.” – Tomsk, Russia. – 2013. – P. 64–65.
  80. **Kulinich A.V.** / Peculiarities of fluorescent properties of merocyanines derived from 1,3-indanedione / **A.V. Kulinich**, E.K. Mikitenko, A.A. Ishchenko // XXIII Українська конференція з органічної хімії. – Чернівці, Україна. – 2013. – С. С–3.
  81. **Kulinich A.V.** / Highly dipolar merocyanines derived from 1,3-dialkylbenzimidazole / **A.V. Kulinich**, E.K. Mikitenko, A.A. Ishchenko // Матеріали XXIV Української конференції з органічної хімії. – Полтава, Україна. – 2016. – С. С–108.
  82. **Kulinich A.V.** / Spectral and fluorescent properties of highly dipolar merocyanines / **A.V. Kulinich**, E.K. Mikitenko, A.A. Ishchenko // 4-th Int. Symp. “Molecular Photonics” Dedic. to Acad. A.N. Teren. – Peterhof–St.Petersburg, Russia. – 2016. – P. 39.
  83. Дерев’яно Н.О. / Гібридні наноконізити на основі барвників і нановуглецевих структур / Н.О. Дерев’яно, О.О. Іщенко, **А.В. Кулініч**, Л.Ф. Шаранда, С.В. Шульга, В.М. Огенко // Тези V Наукової конференції “Нанорозмірні системи будова, властивості, технології” НАНСИС-2016. – Київ, Україна. – 2016. – С. С1-12.
  84. **Kulinich A.V.** / Sorption of polymethine dyes on nanographites and carbon nanotubes / **A.V. Kulinich**, N.O. Derevyanko, A.A. Ishchenko, L.F. Sharanda, S.V. Shulga, V.M. Ogenko // XXIII Galyna Puchkovska Int. Sch. – Kyiv, Ukraine. – 2017. – P. 151.
  85. **Kulinich A.V.** / Interaction of polymethine dyes with detonation nanodiamonds in aqueous solutions / **A.V. Kulinich**, A.A. Ishchenko, N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.N. Kamneva, E. Osawa // Int. Meet. “Clusters Nanostructured Mater. – Uzhgorod, Ukraine. – 2018. – P. 160–161.
  86. Humeniuk H.V. / 1,2-Diphenylpyrazolidine-3,5-dione residue as the electron-acceptor group for merocyanine dyes / H.V. Humeniuk, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, **A.V. Kulinich** // Chem. Nitrogen Contain. Heterocycles Memoriam Prof. Val. Orlov, CNCH-2018. – Kharkiv, Ukraine. – 2018. – P. 109.
  87. **Кулініч А.В.** / Електронна будова та спектрально-флуоресцентні властивості мероціанінів / **А.В. Кулініч**, О.О. Іщенко // Ювілейна XXV українська конференція з органічної та біоорганічної хімії. – Луцьк, Україна. – 2019. – P. 26.