

Наноархитектура агрегатов полиметиновых красителей

Б.И. Шапиро

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

@Автор для переписки, e-mail: bishapiro@mail.ru

**Посвящается 125-летию со дня рождения моего учителя –
академика Якова Кивовича Сыркина**

В работе изложены авторские представления о новом научном направлении – наноархитектуре агрегатов полиметиновых красителей. В последние годы класс полиметиновых (цианиновых) красителей привлекает все большее внимание исследователей в области нанотехнологий из-за особенностей строения их хромофорной системы и их склонности к образованию полимолекулярных состояний – агрегатов красителей. На примере анионных тиатриметинцианиновых красителей изучены процессы формирования в водных растворах агрегатов с новыми оптическими и электронными свойствами. Показано, что агрегаты образуются по «блочному» механизму из димеров. При этом наноархитектура агрегатов определяется типом алкильного заместителя в мезоположении полиметиновой цепи красителя: C_2H_5 -группа способствует образованию длинноволновых J-агрегатов с упаковкой молекул типа «кирпичной кладки», а CH_3 -группа – коротковолновых H-агрегатов с упаковкой молекул типа «стремьянки». Установлено образование пространственных изомеров – J- и H-агрегатов из цис- и транс-конформаций молекул красителей. Значительное влияние на формирование агрегированных форм анионных красителей оказывают неорганические и органические катионы, стабилизирующие высокоорганизованные структуры агрегатов.

Ключевые слова: полиметиновые красители (ПМК), J- и H-агрегаты ПМК, металлокомплексные агрегаты ПМК, наноархитектура агрегатов ПМК.

Nanoarchitecture of Aggregates of Polymethine Dyes

B.I. Shapiro

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: bishapiro@mail.ru

**Dedicated to the 125th anniversary of the birth of my teacher,
Academician Yakov Syrkin**

In recent years, the class of polymethine (cyanine) dyes has attracted increasing attention of researchers in the field of nanotechnology due to the structural features of their chromophore system and their tendency to form polymolecular states – dye aggregates. The processes of the formation of aggregates with new optical and electronic properties in aqueous solutions were studied as exemplified by anionic thiatrimethinecyanine dyes. It was shown that the aggregates are formed by a “block” mechanism from dimers. The nanoarchitecture of the aggregates is determined by the type of the alkyl substituent in the meso position of the polymethine chain of the dye. The C_2H_5 group promotes the formation of long-wavelength J-aggregates with the “brickwork” packing

of molecules. The CH_3 group promotes the formation of short-wave H-units with the “stepladder” packing of molecules. The formation of spatial isomers – J- and H-aggregates from cis and trans conformations of dye molecules – was established. Inorganic and organic cations, which stabilize highly organized aggregate structures, have a significant effect on the formation of aggregated forms of anionic dyes. Thus, the work presents the author's ideas about a new scientific direction – the nanoarchitecture of aggregates of polymethine dyes.

Keywords: polymethine dyes (PMD), J- and H-aggregates of PMD, metal complex aggregates of PMD, nanoarchitecture of PMD aggregates.

Постановка проблемы

При широком развитии оптических методов записи и хранения информации возрастает интерес к молекулярным ансамблям, построенным из окрашенных органических соединений – красителей, в качестве носителей информации. В настоящее время в рамках нанотехнологий особое значение приобретают агрегаты, построенные из малого числа молекул красителей. Речь идет о разработке методов управляемого формирования молекулярных ансамблей определенного строения с заданными оптическими и электронными свойствами, которые могут представлять интерес в качестве фотомаркеров в биологии и медицине, в органических фотоприемниках, в фотосенсорах, в солнечных элементах, в электролюминесцентных OLED-мониторах и в системах оптического преобразования информации [1]. Композиции агрегатов в виде «чернил» могут быть востребованы в печатных технологиях в оптоэлектронике.

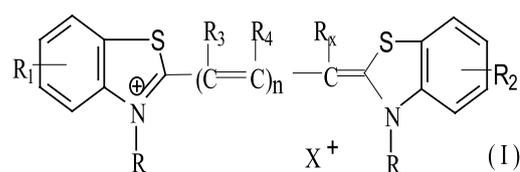
Полиметиновые красители (ПМК) являются уникальным классом органических красителей, так как они существенно отличаются от других известных красителей. Их коэффициенты молярной экстинкции достигают максимальных для красителей значений – $\varepsilon = 2\text{--}3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Кроме того, плоскостность молекул полиметиновых красителей создает предпосылки для агрегации типа «плоскость – плоскость» [2] с образованием новых структур (агрегатов) с уникальными фотофизическими свойствами. Речь идет об управляемом формировании агрегатов красителей, в которых при действии света образуются специфические фотовозбужденные состояния – экситоны Френкеля, распространяющиеся по агрегату со скоростью, близкой к скорости света, без нагрева органического полупроводника, в отличие от традиционных неорганических полупроводников на основе кремния. По-видимому, это связано с делокализацией электронов в протяженных π -сопряженных системах цианиновых красителей и особенно в высокоупорядоченных π -системах агрегатов, образованных из плоских молекул красителей.

Целью работы было изучение влияния заместителей в полиметиновой цепи и в гетероциклических ядрах анионных триариметинцианиновых красителей на процессы агрегации в водных раст-

ворах, а также исследование структуры образующихся агрегатов. Особое внимание было уделено роли пространственных изомеров красителей при формировании высокоорганизованных структур агрегатов. Одна из задач исследования – изучение образования смешанных агрегатов с новыми электронными свойствами из красителей с различной длиной полиметиновой цепи. Приоритетная цель исследования заключалась в получении информации о nanoarchitecture молекулярных ансамблей полиметиновых красителей, образующихся под действием эффективных структурообразующих компонентов – многозарядных неорганических катионов и катионных органических полиэлектролитов.

Объекты исследования

Были синтезированы, охарактеризованы и исследованы 10 цианиновых красителей, отличающихся длиной полиметиновой цепи, заместителями в полиметиновой цепи и в гетероциклических ядрах, общей формулы I:



где $n = 1, 2$; $R = (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$; $R_1\text{--}R_x$ – различные заместители; X^+ – катион.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно [3–5], что в водном растворе молекулы мезо-алкилзамещенных триариметинцианинов могут находиться в виде двух пространственных изомеров: *EEZE* и *EEEE*, то есть моно-*цис*- и полностью *транс*-формах соответственно. Равновесие между *цис*- и *транс*-формами зависит от температуры и полярности среды. Считается [3], что в воде при низких температурах основной формой таких красителей является моно-*цис*-форма, однако нагревание способствует

ет переходу в полностью-*транс*-конформацию, максимум поглощения которой находится при более длинных волнах. В качестве примера на рис. 1 показано равновесие между двумя изомерами –

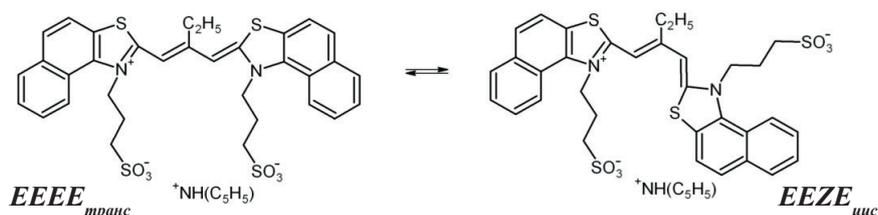


Рис. 1. Равновесие между двумя изомерами мезо-этилтриарилметинцианинов.

Уже отмечалось, что характерной особенностью плоских молекул полиметиновых красителей является их склонность к образованию ассоциатов, простейшими из которых являются димеры, и более сложные структуры J- и H-агрегатов, отличающиеся друг от друга углом упаковки молекул в агрегате. Наиболее вероятная двумерная структура J-агрегатов типа «кирпичной кладки» с углом упаковки 19° рассмотрена Куном [6, 7]. В настоящее время принято считать, что в J-агрегаты, образующиеся на поверхности реальных микрокристаллов AgIaI-эмульсий, входит небольшое количество молекул красителей, в среднем от 4 до 10, в зависимости от типа красителя [8, 9].

В работе [3] показано, что исследованные мезо-С₂H₅-замещенные триарилметинцианиновые

красители в водных растворах образуют из димеров два J-агрегата, которые находятся в термодинамическом равновесии, как представлено на рис. 2. На основании температурных зависимостей спектров поглощения проведена атрибуция как димерных полос, так и полос поглощения J-агрегатов, и сделан вывод, что более длинноволновые димеры и J-агрегаты построены из *транс*-изомеров, а коротковолновые – из *цис*-изомеров красителей. Установлено, что добавление в раствор неорганических катионов смещает равновесие димер↔J-агрегат в сторону J-агрегатов, что иллюстрируется рис. 3 [4]. При этом концентрация иона (logC), которая вызывает сдвиг равновесия, существенно зависит от заряда катиона (Z), экспоненциально уменьшаясь с увеличением заряда катиона, как это показано на рис. 4.

красители в водных растворах образуют из димеров два J-агрегата, которые находятся в термодинамическом равновесии, как представлено на рис. 2. На основании температурных зависимостей спектров поглощения проведена атрибуция как димерных полос, так и полос поглощения J-агрегатов, и сделан вывод, что более длинноволновые димеры и J-агрегаты построены из *транс*-изомеров, а коротковолновые – из *цис*-изомеров красителей. Установлено, что добавление в раствор неорганических катионов смещает равновесие димер↔J-агрегат в сторону J-агрегатов, что иллюстрируется рис. 3 [4]. При этом концентрация иона (logC), которая вызывает сдвиг равновесия, существенно зависит от заряда катиона (Z), экспоненциально уменьшаясь с увеличением заряда катиона, как это показано на рис. 4.

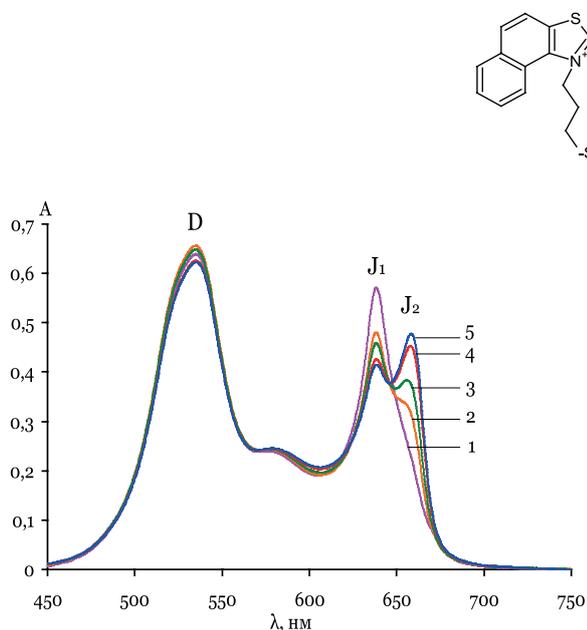


Рис. 2. Изменение спектров поглощения водного раствора триарилметинцианина (1×10^{-5} М) во времени: 1 – сразу после приготовления раствора при 10 °С; 2–5 – в процессе выстаивания раствора при комнатной температуре (интервал между измерениями 7 мин).

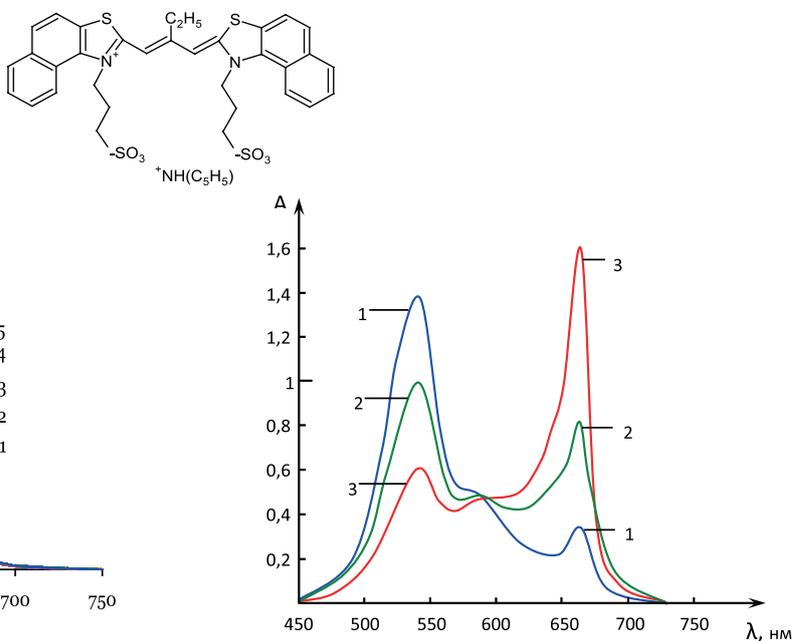


Рис. 3. Спектры поглощения триарилметинцианина в водном растворе в присутствии $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, комнатная температура, $C_{\text{кп}} = 1.3 \times 10^{-5}$ М. $C_{\text{Nd}^{3+}}$: 1 – 0 М; 2 – 1.7×10^{-7} М; 3 – 3.3×10^{-7} М.

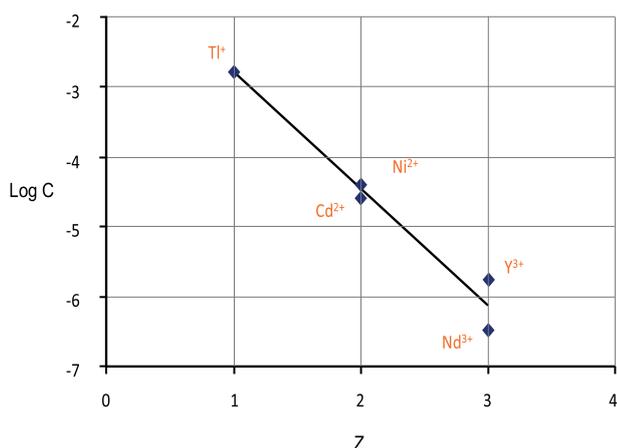


Рис. 4. Зависимость логарифма концентрации иона металла (log C), при которой наблюдается сдвиг равновесия димер↔J-агрегат в сторону агрегата, от заряда катиона Z для триэтилметиланина.

На основании экспериментальных исследований был сделан вывод о том, что образование более устойчивых металлокомплексных соединений, включающих агрегаты красителей и многозарядные катионы, способствует стабилизации J-агрегатов красителей. Впервые было показано, что многозарядные катионы стабилизируют оба пространственных изомера J-агрегатов мезо-этилзамещенных триэтилметиланинов – J_{цис}- и J_{транс}-агрегаты [4]. Общая схема равновесий в растворах красителей приведена на рис. 5. Показано, что образование J-агрегатов происходит по «блочному» механизму из двух димеров. Предполагаемое строение металлокомплексных координационных соединений красителей приведено на рис. 6 [4].

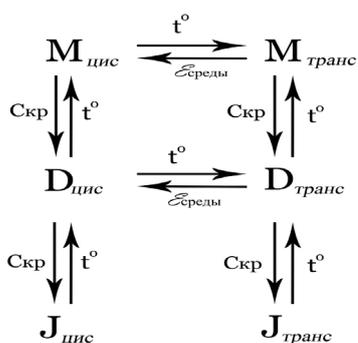


Рис. 5. Схема равновесий в растворах мезо-этилзамещенных триэтилметиланинов.

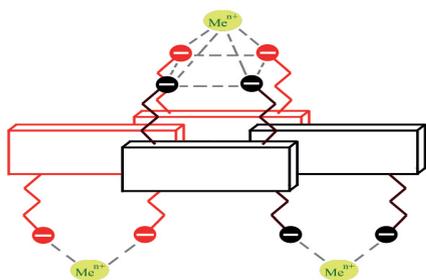


Рис. 6. Структура комплекса J-агрегата с Meⁿ⁺.

На четырех парах мезо-метил- и мезо-этил-замещенных триэтилметиланиновых красителей, различающихся заместителями в 5,5'-положениях гетероциклических ядер, проведены сравнительные исследования влияния заместителей в полиметиновой цепи и в гетероциклических ядрах на морфологию образующихся агрегатов в водных растворах. Впервые для мезо-СН₃-замещенных триэтилметиланинов установлено образование трех типов димеров и проведена их атрибуция к димерам, состоящим из цис-, цис/транс- и транс-конформаций красителей [5]. На рис. 7 приведены спектры поглощения для одного из исследованных красителей. Также впервые показано образование трех типов коротковолновых H-агрегатов из соответствующих трех форм димеров. Установлено, что введение в водные растворы красителей многозарядного неорганического катиона Eu⁺³ и катионных органических полиэлектролитов смещает равновесие nD↔агрегат в сторону агрегатов, при этом для мезо-СН₃-замещенных красителей – в сторону H-агрегатов, а для мезо-С₂H₅-замещенных – в сторону J-агрегатов. На рис. 8 показано образование трех H-агрегатов из трех димеров для одного из мезо-СН₃-замещенных триэтилметиланинов [5]. Установлено, что как J-агрегаты, так и H-агрегаты в разбавленных водных растворах красителей образуются по «блочному» механизму из двух димеров. На рис. 9 приведена схема образования трех типов димеров и H-агрегатов [5].

В рамках исследования наноархитектуры молекулярных ансамблей полиметиновых красителей показано, что замена более объемной этильной группы на метильную в мезо-положении триэтилметиланинов изменяет характер упаковки молекул в ансамбле. С₂H₅-группа стимулирует упаковку типа «кирпичной кладки» с образованием узкой интенсивной полосы поглощения, батохромно сдвинутой относительно молекулярной полосы. СН₃-группа способствует формированию другой упаковки – типа «стремянки» с интенсивной полосой поглощения, гипсохромно сдвинутой относительно молекулярной полосы [5]. Таким образом, установлено, что небольшое изменение объема заместителя за счет высокой пространственной организации ансамбля кардинально изменяет его оптические и электронные свойства, то есть алкильная группа является своеобразным «геном» при построении молекулярных субструктур. На рис. 10. показаны схемы формирования J- и H-агрегатов из димеров типа «кирпичной кладки» и типа «стремянки».

В работе [10] впервые установлено, что введение в водный раствор красителя многозарядного катиона способствует не только формированию однослойного агрегата, но при увеличенных концентрациях катиона образуются также многослойные структуры

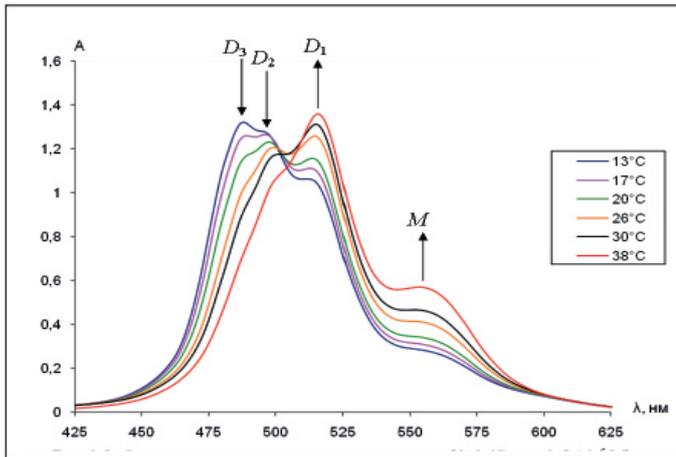
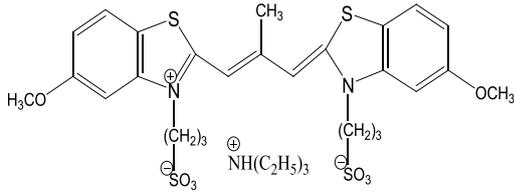


Рис. 7. Образование трех димеров красителя.

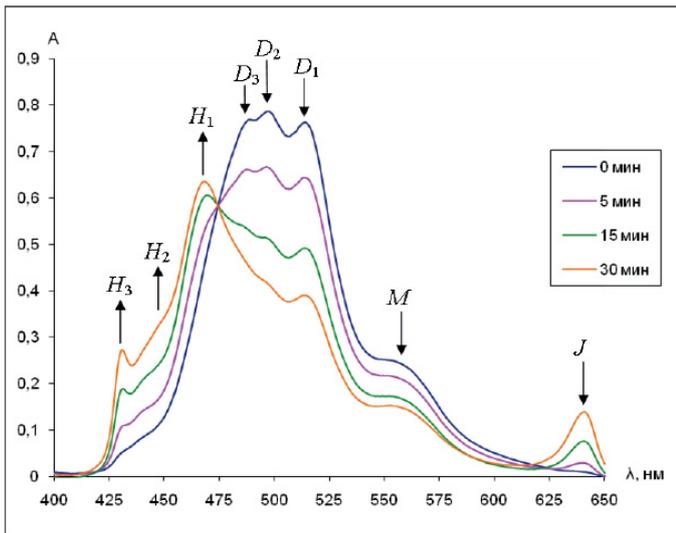


Рис. 8. Образование трех H-агрегатов из трех димеров.

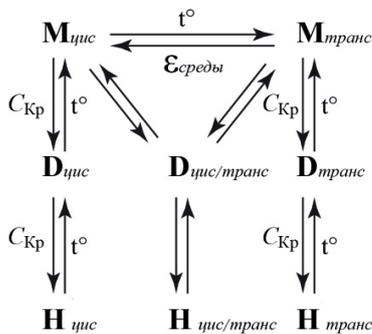
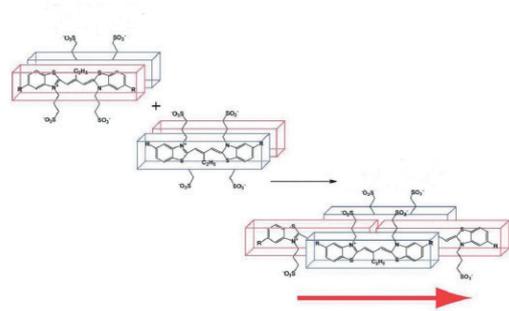


Рис. 9. Схема образования трех типов димеров и H-агрегатов в растворе.

J-агрегатов. Это иллюстрируется рис. 11. На основании экспериментальных результатов был сделан вывод, что многозарядные катионы способствуют агрегации не только за счет «сборки» упорядоченных структур монослойных агрегатов, но также за счет образования мостиков между J-слоями анионных красителей и, таким образом, они участвуют в формировании трехмерных структур металлокомплексных органических фотополупроводниковых систем.

J-агрегат



H-агрегат

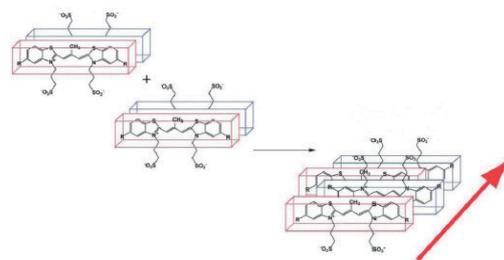


Рис. 10. Схемы формирования J- и H-агрегатов (красной стрелкой показано направление дипольного момента).

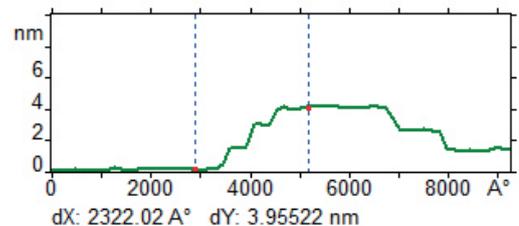
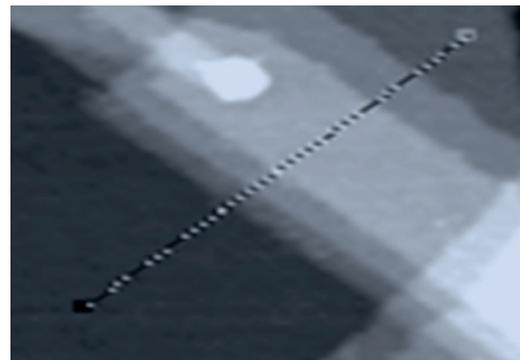


Рис. 11. Атомно-силовая микроскопия многослойного J-агрегата, образованного из тианометинцианина под действием катиона Mg^{2+} .

Как показано в [11], катионные водорастворимые полиэлектролиты, содержащие четвертичные атомы азота, также стимулируют синтез агрегатов триметинцианиновых красителей различного строения. Например, в спектре поглощения раствора натриевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этилтиатриметинцианина с этильной группой в *мезо*-положении полиметиновой цепи наблюдаются полосы поглощения только M- и D-форм красителя (рис. 12, кривая 1). Добавление в раствор красителя поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмонийхлорида (PDDA) приводит к появлению узкой интенсивной полосы поглощения, сдвинутой батохромно относительно молекулярной полосы и относящейся к J-агрегату красителя (рис. 12, кривая 2).

Это первый зафиксированный случай образования J-агрегата из незамещенного в гетероцических ядрах тиатриметинцианина, который свидетельствует об эффективности матричного синтеза агрегата на катионном полиэлектролите. Следовательно, у нас есть все основания рассматривать именно матричный синтез агрегатов красителей на катионных полиэлектролитах. При этом формирование агрегатов, как и в растворах без полиэлектролита, происходило преимущественно по «блочному» механизму из димеров красителей [10]. На основании совокупности полученных в работе результатов можно предположить, что матричный синтез агрегатов на катионных полиэлектролитах сводится к трем основным стадиям:

1 стадия – иммобилизация димера красителя на полиэлектролите за счет кулоновского взаимодействия между сульфогруппами димера и катионными центрами полиэлектролита;

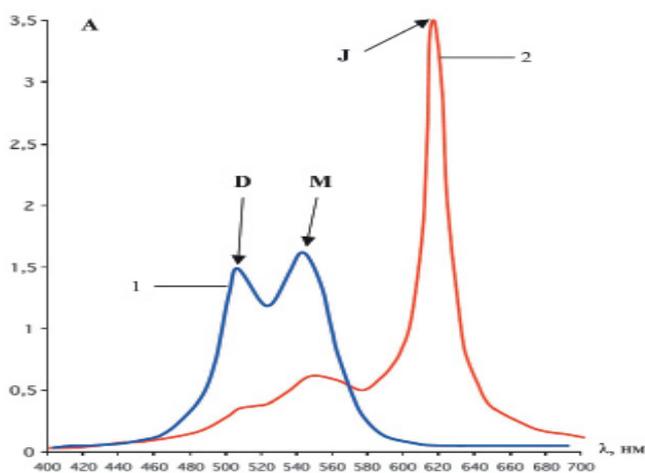


Рис. 12. Спектры поглощения водного раствора натриевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этилтиатриметинцианина: 1 – индивидуально; 2 – с добавкой 0.1% мас. PDDA. Концентрация красителя $C_{кр} = 2.5 \times 10^{-5}$ М.

2 стадия – взаимодействие двух димеров – иммобилизованного и димера из раствора, в соответствии с «блочным механизмом» образования агрегатов из димеров;

3 стадия – формирование агрегатов на матрице полимера за счет сдвига молекул в двух димерах.

В работе установлено, что структура синтезированных на полиэлектролитах агрегатов в значительной степени определяется алкильным заместителем в *мезо*-положении полиметиновой цепи триметинцианинов: в случае *мезо*-этилзамещенных триметинцианинов образуются J-агрегаты с упаковкой типа «кирпичной кладки», а в случае *мезо*-метилзамещенных триметинцианинов – H-агрегаты с упаковкой типа «стремянки». Предполагаемые структуры образующихся агрегатов показаны на рис. 13 [11]. Направление дипольного момента перехода при действии света на J-агрегаты на рисунке показано красной стрелкой.

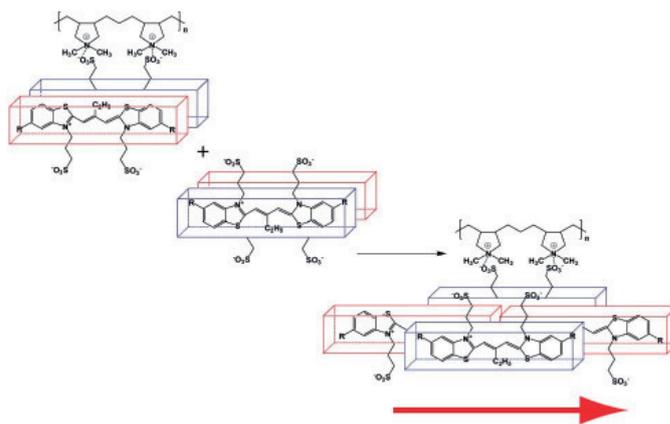


Рис. 13. Схема матричного синтеза J-агрегатов из *мезо*- C_2H_5 -замещенных тиатриметинцианинов под действием катионного полиэлектролита.

Основная схема процесса блочного строительства J-агрегатов из разных красителей в воде включает в себя предварительное образование димеров этих красителей при смещении равновесия *J-агрегат* \leftrightarrow *димер* в сторону димеров нагреванием их раствора и последующее формирование сложных агрегатов при охлаждении систем [12, 13]. При смешивании растворов тиатриметинцианина и тиапентаметинцианина спектр поглощения полученной смеси представляет собой суммарную кривую полос исходных красителей (рис. 14, кривая 1). При нагревании растворов до температуры 50-80 °С J-агрегаты индивидуальных красителей разрушаются и появляются полосы, соответствующие поглощению димеров красителей (рис. 14, кривая 2). При последующем охлаждении растворов из димеров образуются новые J-агрегатные формы, включающие разные молекулы (рис. 14, кривая 3). Полоса поглощения смешанных J-агрега-

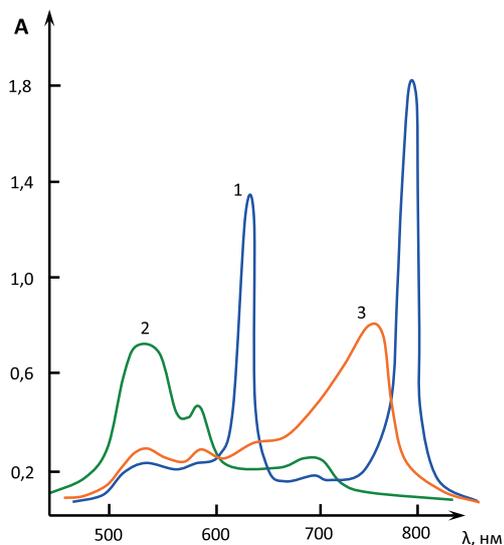


Рис. 14. Спектры поглощения смеси (1:1) водных растворов ($C = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) триариметинцианина и тиапентаметинцианина после смешения при 20 °С (1), при нагревании смеси до 50 °С (2) и после охлаждения до комнатной температуры (3).

тов лежит в более длинноволновой области спектра по сравнению с полосой J-агрегатов триариметинцианина и гипсохромно смещена относительно поглощения J-агрегатов тиапентаметинцианина. Описанное явление имеет общий характер для тиацианинов, способных образовывать J-агрегаты в водных растворах и имеющих развитую π-сопряженную систему в гетероядрах. Таким образом, подбирая пары красителей, можно получать смешанные агрегаты с заданными спектральными свойствами.

Полученные смешанные J-агрегаты, по-видимому, являются гомогенными образованиями типа твердых растворов красителей, что подтверждается характером их спектров флуоресценции. Как следует из рис. 15, индивидуальным полосам поглощения J-агрегатов исходных красителей и их смеси (рис. 15а) соответствуют собственные полосы люминесценции (рис. 15б). Таким образом, рассматриваемый метод «блочного» строительства J-агрегатов в растворе оказывается весьма эффективным способом получения J-агрегатов из цианиновых красителей с различной длиной полиметиновой цепи, а также смешанных J-агрегатов из них. Это открывает путь для формирования сложных организованных структур – молекулярных ансамблей с новыми оптическими свойствами.

Подобно блочному механизму образования J-агрегатов из димеров индивидуальных красителей рассмотрен блочный механизм образования J-агрегатов из димеров различных красителей под действием ионов Eu^{+3} . Когда смешанные J-агрегаты образуются из димеров красителей с различной длиной

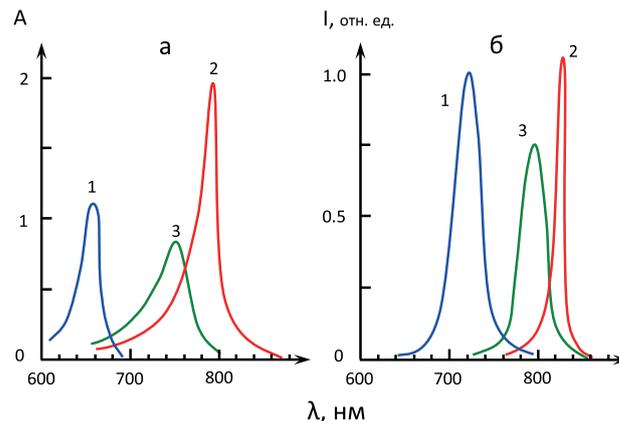


Рис. 15. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) J-агрегатов триариметинцианина (1) и тиапентаметинцианина (2) и их смеси (3) в водных растворах.

хромофоров (l_1 и l_2), углы сдвига молекул в димерах α_1 и α_2 могут быть разными. Значения углов α_1 и α_2 определяются энергией взаимодействия красителей в J-агрегате особенно благодаря образованию металлокомплексного соединения. Таким образом, варьируя структуры красителей, образующих смешанные J-агрегаты, можно в широком интервале изменять оптические и электронные свойства оптических элементов для нанотехнологий. Схема образования смешанных J-агрегатов показана на рис. 16.

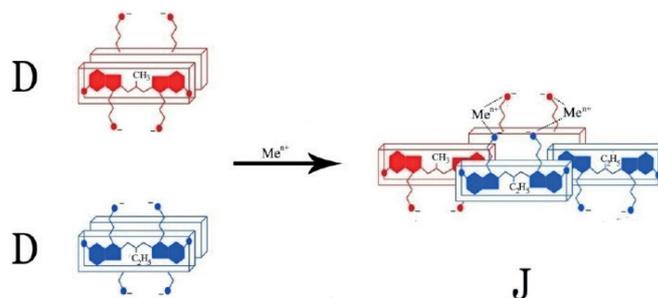


Рис. 16. Схема образования смешанных металлокомплексных J-агрегатов.

Подробно изучена термодинамика процессов H- и J-агрегации красителей в водных растворах [12, 13]. Определены константы равновесий $nD \leftrightarrow \text{агрегат}$, а также термодинамические параметры ΔG , ΔH и ΔS . На основании термодинамических данных сделан вывод о том, что H-агрегаты являются более высокоорганизованными полимолекулярными структурами, чем J-агрегаты. Показано, что введение в раствор красителей многозарядного иона Eu^{+3} , а также катионных органических полиэлектролитов способствует агрегации и стабилизации образующихся агрегатов. При этом введение в растворы триариметинцианинов катионных полиэлектролитов приводит к значительному (~2-х-кратному) уменьшению ΔH и, особенно,

ΔS (до 4-х раз) при H_{trans} -агрегации. Установлено, что наличие электрооакцепторного хлора или фенильного фрагмента в 5,5'-положениях гетероядер *мезо*-метилзамещенных тиатриметинцианинов повышают склонность красителя к самопроизвольной H-агрегации, что подтверждается большими абсолютными значениями изменения свободной энергии Гиббса (при равных температурах), а также ΔH и ΔS .

Выводы

1. На примере *мезо*-алкилзамещенных тиатриметинцианинов показано, что метильный заместитель стимулирует образование H-агрегатов, а этильный заместитель – J-агрегатов.

2. Показано, что образование агрегатов происходит из димеров по «блочному механизму».

3. Установлено, что благодаря существованию пространственных изомеров красителей в растворах наблюдается образование нескольких форм агрегатов.

4. Впервые для *мезо*- CH_3 -замещенных тиатриметинцианинов установлено образование трех типов димеров и проведена их атрибуция. Также впервые показано образование трех типов H-агрегатов из трех форм димеров.

5. Установлено, что многозарядные катионы и катионные органические полиэлектролиты смещают равновесие димер \leftrightarrow агрегат в сторону агрегатов, при этом для *мезо*- CH_3 -замещенных тиатриметинцианинов – в сторону H-агрегатов, а для *мезо*- C_2H_5 -замещенных – в сторону J-агрегатов.

6. Впервые показано образование смешанных J-агрегатов из красителей с разной длиной полиметиновой цепи под действием многозарядных катионов.

7. Таким образом, в работе установлено, что, изменяя объем заместителей в *мезо*-положении полиметиновой цепи тиатриметинцианинов, можно управлять морфологией агрегатов. Следовательно, заместитель в *мезо*-положении полиметиновой цепи является своеобразным регулятором (геном) формирования наноархитектуры агрегатов.

8. Показано, что, варьируя заместители в тиатриметинцианиновых красителях, за счет высокой пространственной организации молекулярных ансамблей можно кардинально изменять их оптические и электронные свойства, что представляет несомненный интерес для оптонанотехнологий.

Заключение

Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей относятся к области нанохимии и нанотехнологии. Весьма характерно, что эволюционное усложнение природных органических информационных

систем нашло свое отражение и в искусственных супрамолекулярных структурах на основе полиметиновых красителей – J- и H-агрегатах. Усложнение супрамолекулярных структур агрегатов включает в себя как формирование металлокомплексных агрегатов с участием многозарядных катионов, так и образование смешанных агрегатов из нескольких красителей, отличающихся положением электронных уровней в них. Дальнейшее развитие этого направления связано с усложнением структуры агрегатов и, в частности, с получением мультислойных и мультихромных агрегатов, в которых формируется новая система из параллельных слоев агрегатов одного и того же или различных красителей [14–16].

Основная парадигма развития химии композиционных супрамолекулярных структур заключается в том, что усложнение структур приводит к появлению новых качеств системы, в частности, к мультихромности и к увеличению эффективности фотоэлектрического преобразования. Особенно следует отметить, что начальная стадия фотопроцессов в искусственно организованных системах агрегатов полиметиновых красителей и в природных процессах фотосинтеза растений, прошедших длительную многовековую эволюцию, практически идентична. Она заключается в образовании экситонов Френкеля при действии света. Таким образом, полиметиновые красители в форме агрегатов обладают уникальными оптофизическими свойствами, как за счет интенсивного поглощения света, так и за счет эффективного преобразования электромагнитного излучения в энергию носителей электрических зарядов. Полиметиновые красители самопроизвольно или под действием дополнительно вводимых веществ формируют в растворах высокоорганизованные органические полупроводники. Образование агрегатов в растворе идет ступенчатым образом по «блочному механизму», что позволяет целенаправленно управлять процессом синтеза наночастиц необходимого размера и морфологии для элементов оптоэлектроники. Формирование агрегатов анионных полиметиновых красителей катализируется неорганическими и органическими катионами, которые повышают термическую и фотохимическую стабильность агрегатов в образующихся комплексных соединениях. Агрегаты полиметиновых красителей, несомненно, перспективны в качестве наноразмерных оптических сенсоров в органических фотоматрицах и в солнечных фотопреобразователях.

Автор выражает искреннюю благодарность А.И. Толмачеву, Ю.Л. Сломинскому, В.А. Кузьмину, В.А. Тверскому и А.Д. Некрасову за экспериментальную помощь и полезное обсуждение результатов.

Список литературы:

References:

- Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 5. С. 484–510.
- Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС. 2000. 288 с.
- Шапиро Б.И., Белоножжина Е.А., Кузьмин В.А. *Cis-, trans-агрегаты тиатриметинцианиновых красителей* // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 1-2. С. 92–98.
- Шапиро Б.И., Белоножжина Е.А., Тяпина О.А., Кузьмин В.А. Влияние многозарядных неорганических и органических катионов на J-агрегацию полиметиновых красителей // *Российские нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 1–1. С. 67–71.
- Шапиро Б.И., Соколова Л.С., Кузьмин В.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Брикс Ю.Л. Влияние *мезо*-алкильных заместителей в полиметиновой цепи тиакарбоцианинов на морфологию агрегатов красителей // *Российские нанотехнологии*. 2012. Т. 7. № 5-6. С. 28–33.
- Dietz F.J. Die Aggregation der Cyaninfarbstoffe und ihre Bedeutung für die spektrale Sensibilisierung // *Signalaufzeichnungsmater*. 1973. V.1. № 3. P. 157–180.
- J-aggregates / Ed. T. Kobayashi. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific Publishing Company, 1996. 228 p.
- Saijo H., Isshiki T., Shiojiri M., Ohtani H., Ning G., Ogawa K. // *Int. East-West Symposium III*. Hawaii, 1992. P. B-37.
- Maskasky J.E. The orientation of individual J-aggregates on cubic AgCl and AgBr emulsion grains // *J. Imag. Sci. Technol*. 1991. V. 35. № 1. P. 29–36.
- Шапиро Б.И., Манулик Е.В., Прохоров В.В. Мультислойные J-агрегаты цианиновых красителей // *Российские нанотехнологии*. 2016. Т. 11. № 5-6. С. 10–13.
- Шапиро Б.И., Исаева А.Н., Тверской В.А. Матричный синтез агрегатов карбоцианиновых красителей на катионных полиэлектролитах // *Российские нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 7-8. С. 35–40.
- Некрасов А.Д., Шапиро Б.И. Влияние многозарядных парамагнитных катионов металлов на J-агрегацию тиацианиновых красителей // *Химия высоких энергий*. 2011. Т. 45. № 2. С. 162–168.
- Некрасов А.Д., Шапиро Б.И., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Кузьмин В.А. Влияние органических полиэлектролитов на H*-агрегацию *мезо*-метилзамещенных тиакарбоцианиновых красителей // *Химия высоких энергий*. 2011. Т. 45. № 6. С. 563–569.
- Шапиро Б.И., Некрасов А.Д., Кривобок В.С., Манулик Е.В., Лебедев В.С. Синтез и фотофизические свойства мультихромных нанокристаллов полиметиновых красителей // *Российские нанотехнологии*. 2018. Т. 13. № 5-6. С. 67–75.
- Шапиро Б.И., Некрасов А.Д., Манулик Е.В., Кривобок В.С., Лебедев В.С. Оптические и фотоэлектрические свойства мультихромных J-агрегатов цианиновых красителей // *Квантовая электроника*. 2018. Т. 48. № 9. С. 856–866.
- Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical properties of molecular nanocrystals consisting of J-aggregates of anionic and cationic cyanine dyes // *Optics Express*. 2018. V. 26. № 23. P. 30324–30337.

- Shapiro B.I. Molecular assemblies of polymethine dyes. *Russ Chem Rev*. 2006; 75 (5):433-456. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001208>
- Shapiro B.I. Theoretical beginnings of the photographic process. M.: Editorial URSS Publ., 2000. 288 p. (in Russ.)
- Shapiro B.I., Belonozhkina E.A., Kuz'min V.A. *Cis-, trans-aggregates of thiatrimethine cyanine dyes*. *Nanotechnologies in Russia*. 2009; 4(1-2):38-44.
- Shapiro B.I., Belonozhkina E.A., Tyapina O.A., Kuz'min V.A. Influence of multicharged inorganic and organic cations on J-aggregation of polymethine dyes. *Nanotechnologies in Russia*. 2010; 5(1-2):58-66.
- Shapiro B.I., Sokolova L.S., Kuz'min V.A., Tolmachev A.I., Slominskii Y.L., Briks Y.L. Effect of *meso*-alkyl substituents in polymethine chain of thiacyanines on the morphology of dye aggregates. *Nanotechnologies in Russia*. 2012; 7(5-6):205–212.
- Dietz F.J. Die Aggregation der Cyaninfarbstoffe und ihre Bedeutung für die spektrale Sensibilisierung. *Signalaufzeichnungsmater*. 1973; 1(3):157-180.
- J-aggregates / Ed. T. Kobayashi. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific Publishing Company, 1996. 228 p.
- Saijo H., Isshiki T., Shiojiri M., Ohtani H., Ning G., Ogawa K. *Int. East-West Symposium III*. Hawaii, 1992. P. B-37.
- Maskasky J.E. The orientation of individual J-aggregates on cubic AgCl and AgBr emulsion grains. *J. Imag. Sci. Technol*. 1991; 35(1):29-36.
- Shapiro B.I., Manulik E.V., Prokhorov V.V. Multilayer J-aggregates of cyanine dyes. *Rossijskie nanotehnologii (Nanotechnologies in Russia)*. 2016; 11(5-6):10-13. (in Russ.)
- Shapiro B.I., Isaeva A.N., Tverskoi V.A. The matrix synthesis of carbocyanine aggregates on cationic polyelectrolytes. *Nanotechnologies in Russia*. 2010; 5(7-8): 427-434.
- Nekrasov A.D., Shapiro B.I. Effect of multiply charged paramagnetic metal cations on J-aggregation of thiacyanine dyes. *High Energy Chemistry*. 2011; 45(2):162-168.
- Nekrasov A.D., Shapiro B.I., Tolmachev A.I., Slonimskii Yu.L., Kuz'min V.A. Effect of organic polyelectrolytes on H*-aggregation of *meso*-methyl-substituted thiacyanine dyes. *High Energy Chemistry*. 2011; 45(6): 525-531.
- Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Manulik E.V., Lebedev V.S. Synthesis and photophysical properties of multichromic nanocrystals of polymethine dyes. *Rossijskie nanotehnologii (Nanotechnologies in Russia)*. 2018; 13(5-6): 67-75. (in Russ.)
- Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Manulik E.V., Lebedev V.S. Optical and photoelectric properties of multichromic cyanine dye J-aggregates. *Kvantovaya Elektronika (Quantum Electronics)*. 2018; 48(9):856-866. (in Russ.)
- Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical properties of molecular nanocrystals consisting of J-aggregates of anionic and cationic cyanine dyes. *Optics Express*. 2018; 26(23):30324-30337.

Об авторе:

Шапиро Борис Исаакович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the author:

Boris I. Shapiro, D.Sc. (Chemistry), Professor of the Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Шапиро Б.И. Наноархитектура агрегатов полиметиновых красителей // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 5–14. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-5-14

For citation: Shapiro B.I. Nanoarchitecture of aggregates of polymethine dyes. *Tonkie Khim. Tekhnol.* = *Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):5-14. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-5-14