

АГРЕГАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ
НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2020 г. И. В. Клименко^{1*}, М. А. Градова², О. В. Градов², С. Б. Бибииков¹, А. В. Лобанов^{2,3}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

³Институт биологии и химии Московского педагогического государственного университета, Москва, Россия

*E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019;

после доработки 09.09.2019;

принята в печать 20.09.2019

Приведены результаты изучения спектрально-люминесцентных и электрофизических свойств полимерных пленок на основе поли-*N*-винилпирролидона со стабилизированными производными тетрафенилпорфирина в различных агрегационных состояниях (мономеры, J- и H-агрегаты). Показано, что пленки, содержащие мономолекулярную форму порфиринов, характеризуются интенсивной флуоресценцией. Для пленок с J-агрегатами зарегистрирован электрический отклик, который практически не наблюдался в случае пленок с H-агрегатами. Полученные пленки характеризуются также оптическим и электрическим откликами на изменение pH, в частности в присутствии паров аммиака и хлороводорода. Полимерные пленки с иммобилизованными порфиринами можно рассматривать в качестве перспективных материалов при создании пленочных систем для сенсорных приложений, фотовольтаики, молекулярной электроники и фотокатализа.

Ключевые слова: поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (ТФП), 5,10,15,20-тетракис(4'-сульфонатофенил)порфирин (ТСФП), H-агрегаты, J-агрегаты, фотофизические свойства, вольтамперные характеристики.

DOI: 10.31857/S0207401X20050076

ВВЕДЕНИЕ

Последние достижения супрамолекулярной химии порфиринов в области самосборки ассоциатов различного строения привлекают все большее внимание исследователей в связи с перспективами использования подобных структур, обладающих ценными электронно-оптическими свойствами, в качестве функциональных материалов в нелинейной оптике и молекулярной электронике, а также при создании сенсорных устройств с различным типом отклика [1–5]. Получение функциональных материалов на основе порфиринов требует эффективной стабилизации определенных молекулярных форм или продуктов самосборки. Данная задача может быть реализована при иммобилизации порфиринов в полимерных матрицах, в частности, в составе полимерных пленок [6]. При этом варьирование природы полимерного носителя и условий синтеза пленок позволяет расширить набор получаемых структур за счет реализации взаимодействия молекул порфирина с функцио-

нальными группами в составе полимерной цепи или со специально введенными в пленку агентами.

Самосборка порфиринов происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, таких как силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи, гидрофобные взаимодействия, кулоновские силы и π - π -стэкинг, которые приводят к образованию надмолекулярных агрегатов с различной структурой и фотофизическими свойствами [7]. При этом расширенная π -электронная система порфиринов позволяет использовать спектральные методы исследования для получения информации о типах межмолекулярных взаимодействий в агрегатах и структуре надмолекулярных ансамблей, а также для решения обратной задачи — направленного дизайна сенсорных супрамолекулярных систем с оптическим откликом на определенные параметры среды или присутствие отдельных протонирующих или комплексообразующих агентов [8].

В электронных спектрах поглощения порфиринов в нейтральной среде присутствует несколько полос: наиболее интенсивная *B*-полоса (или

полоса Core) на границе УФ- и видимой областей спектра ($\epsilon \approx 10^5$), соответствующая разрешенному переходу в двукратно вырожденное возбужденное состояние с наиболее высокой энергией, а также четыре Q -полосы сравнительно меньшей интенсивности ($\epsilon \approx 10^4$) в видимой области спектра, которые соответствуют квазизапрещенным переходам [9, 10]. Положение и интенсивность полос в электронных спектрах поглощения порфиринов существенно меняются в соответствии с изменением энергии основного и возбужденного состояния молекул, зависящей от распределения электронной плотности в ароматической системе под влиянием различных внешних факторов, таких как сольватация, экстраординация, протонирование или агрегация [11].

Являясь амфотерными соединениями, свободные основания порфиринов могут образовывать дипротонированные формы в кислой среде, которые по спектральным характеристикам существенно отличаются от исходных форм. В частности, при протонировании пирролениновых атомов азота макроцикла наблюдается bathochrome смещение полос поглощения и уменьшение числа Q -полос с четырех до двух [12, 13]. Эти изменения лежат в основе спектрального отклика порфириновых макроциклов на изменение pH среды.

Помимо протолитических превращений, молекулы порфиринов за счет присутствия расширенной ароматической системы проявляют повышенную склонность к образованию надмолекулярных агрегатов различной структуры, также различающихся по спектральным свойствам. Для агрегатов H-типа, обладающих “стопчатой” структурой, характерно гипсохромное смещение максимума поглощения относительно мономерной формы, в то время как для J-агрегатов наблюдается bathochrome сдвиг полос поглощения [14–16]. Этот тип агрегатов характеризуется высокой степенью упорядоченности в расположении мономеров в надмолекулярной структуре “лестничного” типа, обеспечивающей высокую степень когерентности при распространении экситонного возбуждения в системе сопряженных хромофоров. Это приводит к усилению нелинейных эффектов при поглощении за счет кооперативного взаимодействия мономеров, поэтому J-агрегаты порфиринов обладают рядом ценных нелинейно-оптических свойств [17, 18] и являются основой для создания перспективных наноматериалов [19–23]. В отличие от мономеров и H-агрегатов, J-агрегаты порфиринов также обнаруживают выраженную анизотропию поглощения и флуоресценции [16, 24], резонансное усиление комбинационного рассеяния [25, 26], интенсивный электрооптический отклик [27, 28] и, в ряде случаев, экситонное расщепление в спектрах кругового дихроизма в области полос

поглощения агрегированной формы хромофора [29, 30]. Однако оба типа агрегатов порфиринов, в отличие от мономерной формы, обладают низкими квантовыми выходами флуоресценции и малыми временами жизни возбужденных состояний вследствие эффективной безызлучательной дезактивации (в основном посредством внутренней конверсии) в пределах надмолекулярного ансамбля [31, 32]. Так, для ТСФП квантовый выход флуоресценции составляет $\sim 10^{-3}$, а время жизни возбужденного S_1 -состояния измеряется десятками пикосекунд [33].

До недавнего времени формирование димеров и агрегатов H-типа считалось нежелательным эффектом по причине отсутствия у них флуоресценции и способности генерировать долгоживущие триплетные состояния. Однако в последнее время в литературе все чаще появляются указания на возможность проявления необычных электрооптических и хирооптических свойств в подобных надмолекулярных системах. Так, для ТСФП в полимерных пленках на основе ПВП недавно было описано формирование H-агрегатов геликоидальной структуры, характеризующихся интенсивным электрооптическим откликом и, наряду с J-агрегатами, проявляющих экситонное расщепление в спектрах кругового дихроизма [34].

Помимо нелинейной оптики и молекулярной электроники, важной областью применения пленочных материалов на основе порфиринов является создание сенсорных элементов с оптическим и/или электрическим откликами на различные низкомолекулярные вещества, в частности, для газовых сенсоров [35–38]. Возможность обратимого изменения агрегационного состояния и степени протонирования макроциклов в ответ на изменение условий среды, в совокупности со способностью металлопорфиринов к координационному связыванию экстралигандов, делает их перспективными компонентами для сенсорных устройств [20–22]. При этом зачастую для создания чувствительных элементов используют производные порфиринов, иммобилизованные в полимерных пленках [39–45]. Однако фотофизические свойства порфиринов в растворах и в полимерных пленках существенно различаются. В связи с этим, установление агрегационного состояния и фотофизических свойств порфиринов в составе полимерных пленок, а также электрофизических свойств получаемых гибридных материалов и их отклика на внешние воздействия, является актуальной задачей современной физической химии тетрапиррольных соединений. В данной работе представлены результаты определения спектрально-люминесцентных свойств и вольт-амперных характеристик (ВАХ) полимерных пленок на основе поли-*N*-винилпирролидона с иммобилизованными в них производными

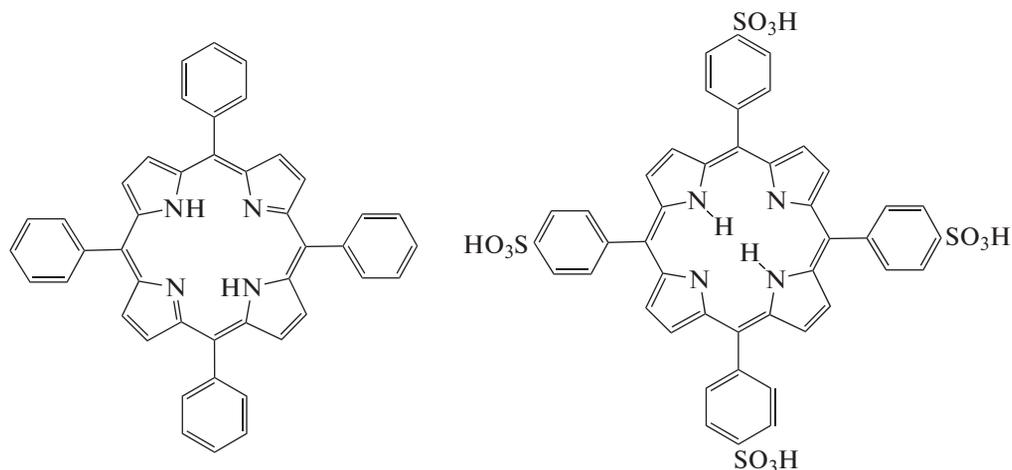


Рис. 1. Структурные формулы ТФП (слева) и ТСФП (справа).

тетрафенилпорфирина в различных агрегационных состояниях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Незамещенный 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (ТФП) и его водорастворимое производное 5,10,15,20-тетракис(4'-сульonatoфенил)порфирин (ТСФП) (рис. 1) синтезированы и очищены в Ивановском ГХТУ по стандартным методикам. Базовые растворы порфиринов с концентрацией 100 мкМ получали растворением точной навески образца в необходимом объеме растворителя: ацетона ("ос. ч.") в случае ТФП и водного раствора щелочи ($C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ мМ}$) в случае ТСФП.

Для приготовления полимерных пленок был использован водный раствор поли-*N*-винилпирролидона ($M_w = 10 \text{ кДа}$) с концентрацией 20%. Для получения пленок к 0.5 мл раствора полимера при перемешивании добавляли 50 мкл базового раствора порфирина и наносили 50 мкл полученной смеси равномерным тонким слоем на кварцевую подложку. Для получения дипротонированных форм порфиринов в полученную смесь дополнительно вводили необходимый объем 0.5 М серной кислоты до установления рН 2. Полученные пленки высушивали на воздухе в темноте при комнатной температуре до постоянной массы.

Электрофизические измерения для образцов пленок проводили на лабораторной установке, состоящей из программируемого и управляемого от компьютера источника постоянного тока Б5-80, усилителя У5-11, а также программируемого мультиметра В7-80, сопряженного с компьютером и используемого в качестве регистрирующего прибора. Применяли планарные электроды прижимного типа из посеребренной металлизированной ткани на эластичной диэлектрической подложке

из кремнийорганического полимерного материала, что обеспечивало надежный контакт с образцом по всей поверхности электрода. Длина электродов L составляла 18–19 мм для различных образцов, зазор между ними $d = 0.8 \text{ мм}$, толщина пленок $h \approx 50 \text{ мкм}$. При толщинах пленок менее 0.1 мм выполняется условие $h \ll d$, что позволяет определять удельную объемную электропроводность (сопротивление) по известной формуле:

$$\rho_v = (U/I)Lhd^{-1}, \quad (1)$$

где U – приложенная к образцу разность потенциалов, I – измеренный ток, L и d – длина электродов и расстояние между ними соответственно, h – толщина образца в области между электродами.

Напряжение, подаваемое на образец, меняли в пределах от 0 до 40 В с шагом 0.5 В. Постоянный ток, протекающий в образце вследствие приложенной разности потенциалов между линейными электродами, преобразуется усилителем У5-11 в постоянное напряжение, которое регистрируется прибором В7-80. Линейность передаточной функции измерительной системы, а также калибровка прибора протестирована на стандартных резисторах номиналом 10 и 1000 ГОм (что соответствует диапазону сопротивлений измеряемых образцов), включенных в цепь вместо образцов. Вольт-амперные характеристики указанных тестовых образцов показали высокую линейность и точность калибровки системы во всем диапазоне напряжений с погрешностью не более 1%. Вся процедура измерения полностью автоматизирована и управлялась специально разработанной авторами компьютерной программой.

Как показали предварительные измерения, приложенная к образцам разность потенциалов приводит к возникновению нестационарного тока,

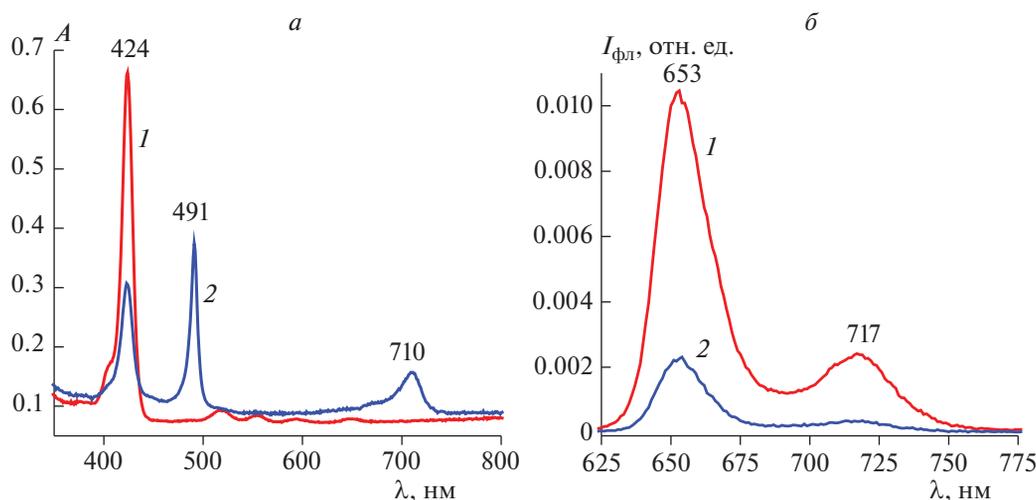


Рис. 2. Электронные спектры поглощения (а) и спектры флуоресценции (б) пленок на основе ПВДФ, содержащих ТСФП в различных агрегационных состояниях: 1 – мономер при pH 5, 2 – J-агрегаты при pH < 2 ($\lambda_{ex} = 420$ нм).

релаксирующего к постоянному в течение 30–200 с, в зависимости от образца. Поэтому после каждого нового значения потенциала, приложенного к образцу, выдерживали паузу, в течение которой ток, протекающий через образец, спадал до стационарного уровня, что контролировалось по изменению кинетики выходного сигнала.

Спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн 200–900 нм регистрировали с помощью UV-VIS спектрофотометра TU-1901 (“Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd”, Китай). Анализ плохо разрешенных спектров поглощения проводили на основе разложения его на гауссовы составляющие. Регистрацию спектров флуоресценции в области 550–800 нм проводили с использованием спектрофлуориметра “Флюорат-02-Панорама” (“Люмэкс”, Россия). Измерения проводили при 20°C на кварцевых подложках. Длина волны возбуждения составляла 420 нм. Результаты измерений для всех образцов были усреднены для серии из трех измерений. Оптические микрофотографии полимерных пленок получены с использованием бинокулярного оптического микроскопа BS-702B с цифровой USB-камерой. Анализ и обработка полученных данных проводились с использованием программного пакета Origin 8.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате связывания с полимерной матрицей у ТСФП наблюдается небольшой батохромный сдвиг полосы Сорс на 10 нм (с 414 до 424 нм), присутствующий как в растворе полимера, так и в полимерных пленках (рис. 2а). При этом ширина полосы Сорс не изменяется и составляет 13 нм, что свидетельствует об отсутствии взаимо-

действия хромофорных групп в пленке. Данный вывод подтверждается также тем, что мономолекулярная форма ТСФП сохраняет способность к флуоресценции при иммобилизации в ПВДФ (рис. 2б).

При подкислении раствора ПВДФ до pH 2 происходит дипротонирование ТСФП с последующим формированием агрегатов J-типа. При этом на спектрах поглощения помимо полосы остаточного мономера при 424 нм появляется новая узкая интенсивная J-полоса в области 490 нм, а также характерная Q-полоса при 710 нм (рис. 2а). При этом остаточная флуоресценция ТСФП в пленках наблюдается только при возбуждении в полосе поглощения мономера с $\lambda_{ex} = 420$ нм (рис. 2б), в то время как полосы J-агрегата ($\lambda_B = 490$ нм и $\lambda_Q = 710$ нм) не обладают флуоресцентным откликом, что полностью согласуется с литературными данными для J-агрегатов порфиринов [31–33].

Выдерживание пленок с мономолекулярной формой ТСФП в парах хлороводорода в течение 5 мин приводит к значительным изменениям в электронных спектрах поглощения, соответствующим протонированию макроцикла и образованию агрегатов J-типа, а также к тушению флуоресценции. Визуально это проявляется изменением цвета пленки от розового до светло-зеленого. Последующее выдерживание той же пленки в атмосфере аммиака приводит к полному восстановлению интенсивности флуоресценции и исходного спектра поглощения мономерной формы ТСФП. Таким образом, полученные полимерные пленки с иммобилизованным ТСФП обладают оптическим откликом на изменение pH среды и могут рассматриваться в качестве прототипов чувствительных элементов для газовых сенсоров.

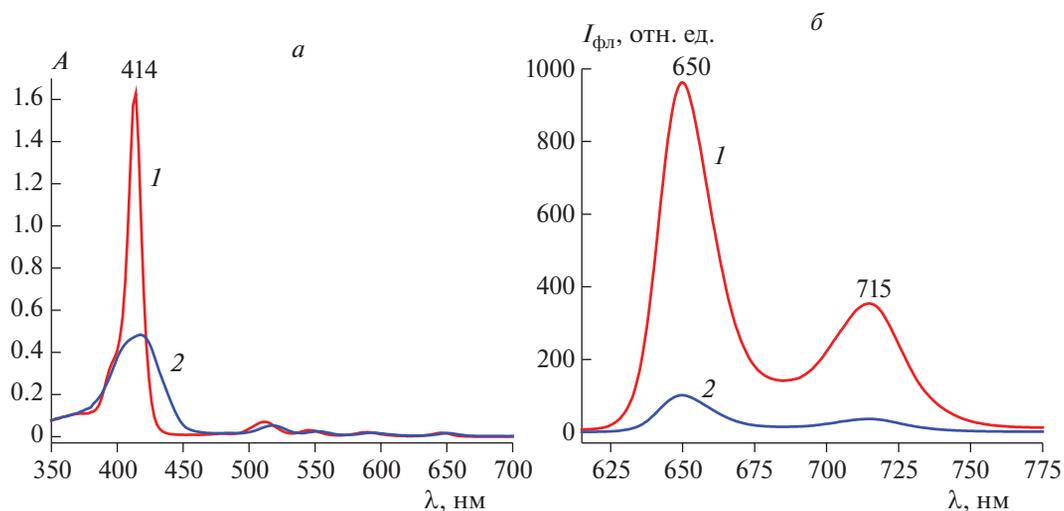


Рис. 3. Электронные спектры поглощения (а) и спектры флуоресценции (б) мономерной (1) и агрегированной (2) формы ТФП в ацетоне и в пленке ПВП соответственно ($\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм).

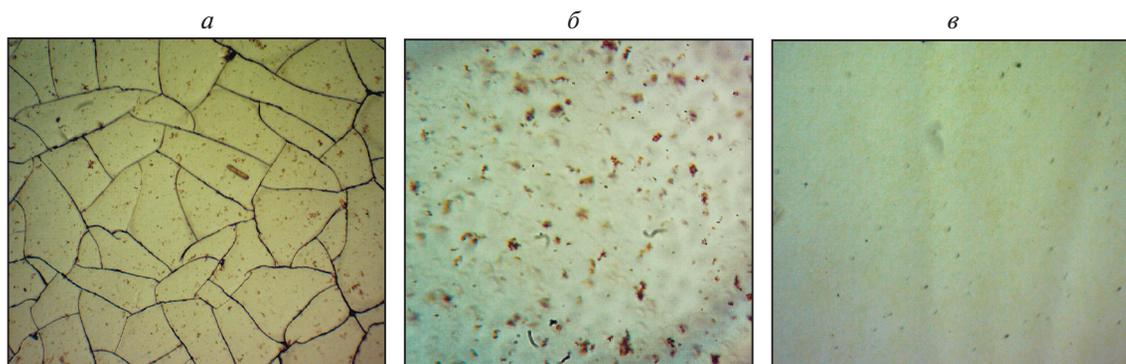


Рис. 4. Микрофотографии полимерных пленок: а, б – ПВП с ТФП при pH 5; в – (ПВП+ПЭГ) с ТСФП при pH < 2. Увеличение: $\times 100$ (а, в) и $\times 500$ (б).

В отличие от ТСФП, содержащего сульфонатные группы на периферии макроцикла, для незамещенного гидрофобного ТФП стабилизировать мономолекулярную форму в ПВП не удастся. На спектрах поглощения пленок с иммобилизованным ТФП наблюдается существенное уширение полосы Сорс и снижение экстинкции по сравнению с ацетоновым раствором ТФП, что говорит об образовании неспецифических агрегатов в полимерной матрице. Также в полосе Сорс заметно возрастает доля коротковолнового компонента с максимумом вблизи 400 нм, соответствующего агрегатам Н-типа (рис. 3а). Данный результат подтверждается также значительным снижением интенсивности флуоресценции для полимер-иммобилизованного ТФП. При этом наличие сигнала при возбуждении в области $\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм свидетельствует о присутствии равновесной мономолекулярной формы ТФП в пленках ПВП (рис. 3б).

С помощью оптической микроскопии полимерных пленок на основе ПВП, содержащих ТФП, обнаружены структурные неоднородности в виде отдельных агрегированных частиц неправильной формы размером до 10 мкм, равномерно распределенных в полимерной матрице (рис. 4а, 4б). В случае ТСФП полимерная пленка, содержащая мономолекулярную форму порфирина, является микроскопически однородной, а в кислой среде в присутствии J-агрегатов ТСФП обнаруживается присутствие анизотропных частиц субмикронного размера (рис. 4в).

При формировании пленок по мере удаления растворителя со временем на поверхности дегидратированного полимера наблюдалось появление макроскопических трещин, препятствующих корректной регистрации оптических и электрофизических параметров пленок (рис. 4а). Для предотвращения данного эффекта были получены пленки на

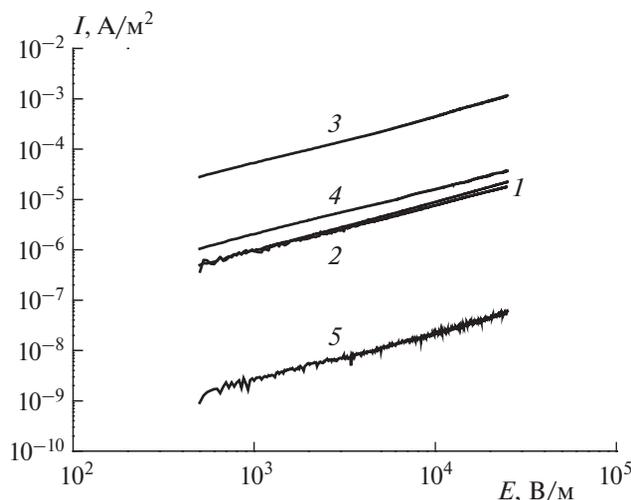


Рис. 5. ВАХ контрольных образцов и пленок с ТФП и ТСФП в различных агрегационных состояниях: 1 – Н-агрегаты ТФП, pH 5; 2 – мономеры ТСФП, pH 5; 3 – J-агрегаты ТСФП, pH < 2; контрольные образцы: 4 – пленка ПВП, pH 5; 5 – пленка ПВП, pH < 2.

основе смеси ПВП с $M_w = 10$ кДа и низкомолекулярного полиэтиленгликоля (ПЭГ-400), в которых массовое содержание ПЭГ составляло 3–5%. Добавление гидрофильного пластификатора предотвращает растрескивание полимерных пленок в течение длительного периода хранения (рис. 4б) и не оказывает существенного влияния на спектрально-люминесцентные свойства иммобилизованных порфиринов.

Помимо оптических свойств, для установления влияния надмолекулярного строения агрегатов порфиринов на оптоэлектронные свойства получаемых гибридных материалов были исследованы также электрофизические характеристики полимерных пленок на основе ПВП с иммобилизованными порфиринами. Так как электрическое сопротивление пленок электропроводящих полимеров зависит от температуры и влажности окружающей среды [46, 47], все электрофизические измерения для получения необходимой точности измерений были проведены при нормальных условиях. Полученные в результате измерений вольт-амперные характеристики пленок представлены на рис. 5. Все ВАХ имеют практически линейный вид. Электрические характеристики мономера ТСФП и Н-агрегатов ТФП практически совпадают, что коррелирует с данными по оптическому поглощению образцов. При переходе от мономера ТСФП к J-агрегатам происходит существенное изменение параметров образца. В частности, наблюдается увеличение темновой электрической проводимости пленок при комнатной температуре на воздухе, которая составляет $\sim 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ для мономеров и Н-агрегатов и $\sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

для J-агрегатов, что совпадает с данными, представленными в работе [48]. Наблюдаемый эффект может быть следствием когерентного распространения возбуждения по системе сопряженных хромофоров в упорядоченном надмолекулярном ансамбле агрегатов J-типа. Кроме того, разница в проводимости пленки контрольного образца (рис. 4, кривая 5) и пленки с J-агрегатами ТСФП (рис. 4, кривая 3) составляет 10^4 , в то время как проводимости пленок мономера ТСФП и Н-агрегатов ТФП практически идентичны и подобны проводимости пленки контрольного образца (пленки ПВП при pH 5).

Также выполнены исследования температурной зависимости темновой проводимости полимерных пленок с ТФП и ТСФП в диапазоне температур 200–310 К. Полученные данные свидетельствуют об изменении механизма проводимости в пленках при критической температуре $T = 286$ К. Результаты эксперимента требуют уточнения в ходе дальнейших исследований, однако, уже имеющиеся данные представляют большой интерес, поскольку органические пленки в большинстве случаев являются слабо упорядоченными системами и зонный механизм протекания тока в них невозможен по причине относительно большого расстояния между одиночными молекулами. В связи с этим наибольший интерес представляет выявление влияния структуры надмолекулярных агрегатов порфиринов на фото- и электрофизические свойства получаемых гибридных органических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, варьирование природы заместителей на периферии порфиринового макроцикла и локальных параметров среды в полимерной матрице позволяет избирательно стабилизировать отдельные формы тетрапирролов. Так, незамещенный ТФП в полимерных пленках на основе ПВП находится преимущественно в ассоциированном состоянии, в том числе в форме Н-агрегатов, не обладающих флуоресцентным и электрическим откликом. В нейтральной и слабокислой среде ТСФП в составе полимерных пленок стабилизирован исключительно в мономолекулярной флуоресцентно-активной форме, в то время как в кислой среде для него характерно протонирование с последующим формированием J-агрегатов, сопровождающееся тушением флуоресценции. Для полимерных пленок на основе ПВП, содержащих J-агрегаты ТСФП, также характерно увеличение темновой электрической проводимости на два порядка по сравнению с мономолекулярной формой ТСФП и Н-агрегатами ТФП. При этом процессы перехода между различными протолитическими формами и агрегационными состояниями ТСФП протекают быстро и являются полностью обратимыми, что позволяет рассматривать полимерные пленки с иммобилизованным ТСФП в качестве перспективных материалов для газовых сенсоров с оптическим и электрическим откликами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1) и государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keinan S., Therien M.J., Beratan D.N. et al. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 47. P. 12203.
2. Jurow M., Schuckman A.E., Batteas J.D. et al. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. № 19–20. P. 2297.
3. Burrell, A.K., Wasielewski M.R. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2000. V. 4. № 4. P. 401.
4. Monti D., Nardis S., Stefanelli M. et al. // J. Sensors. 2009. V. 2009. Article ID 856053. 10 p.
5. Paolesse R., Nardis S., Monti D. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 4. P. 2517.
6. Соловьева А.Б., Тимашев С.Ф. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 11. С. 1081.
7. Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. // Там же. 2005. Т. 74. № 8. С. 839.
8. Клименко И.В., Лобанов А.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 13.
9. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1987.
10. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1985. 333 с.
11. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987.
12. Kruk M.M., Starukhin A.S., Maes W. // Macroheterocycles. 2011. V. 4. № 2. P. 69.
13. Starukhin A.S., Kruk M.M., Gladkova O.L. et al. // Ibid. P. 85.
14. Knapp E.W. // Chem. Phys. 1984. V. 85. № 1. P. 73.
15. Ribo J.M., Bofill J.M., Crusats J. et al. // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. № 13. P. 2733.
16. Vlaming S.M., Augulis R., Stuart M.C.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 8. P. 2273.
17. Senge M.O., Fazekas M., Notaras E.G. et al. // Adv. Mater. 2007. V. 19(19). P. 2737.
18. Collini E., Ferrante C., Bozio R. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 1. P. 2.
19. Wurthner F., Kaiser T.E., Saha-Moller C.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 15. P. 3376.
20. Ishihara S., Labuta J., Van Rossom W. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 21. P. 9713.
21. Lvova L., Di Natale C. // Sens. Actuators, B. 2013. V. 179. P. 21.
22. Di Natale C., Monti D., Paolesse R. // Mater. Today. 2010. V. 13. № 7–8. P. 46.
23. Medforth C.J., Wang Z., Martin K.E. et al. // Chem. Commun. 2009. № 47. P. 7261.
24. Kitahama Y., Kimura Y., Takazawa K. // Langmuir. 2006. V. 22. № 18. P. 7600.
25. Akins D.L., Zhu H.R., Guo C. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 14. P. 3612.
26. Chen D.M., He T., Cong D.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 16. P. 3981.
27. Ogawa T., Tokunaga E., Kobayashi T. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 410. № 1. P. 18.
28. Nakata K., Kobayashi T., Tokunaga E. // Opt. Rev. 2010. V. 17. № 3. P. 346.
29. Ohno O., Kaizu Y., Kobayashi H. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 5. P. 4128.
30. Gradova M.A., Artemov V.V., Lobanov A.V. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. № 7. P. 845.
31. Goncalves P.J., Neto N.B., Parra G.G. et al. // Opt. Mater. 2012. V. 34. № 4. P. 741.
32. Akins D.L., Ozcelik S., Zhu H.R. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 34. P. 14390.
33. Miura A., Shibata Y., Chosrowjan H. et al. // J. Photochem. Photobiol., A. 2006. V. 178. № 2. P. 192.
34. Suzuki M., Nakata K., Kuroda R. et al. // Chem. Phys. 2016. V. 496. P. 88.
35. Leray I., Vernières M.C., Bied-Charreton C. // Sens. Actuators, B. 1999. V. 54. № 3. P. 243.
36. Lv Y., Wu S., Li J. // Curr. Org. Chem. 2014. V. 18. № 4. P. 475.
37. Smith V.C., Batty S.V., Richardson T. et al. // Thin Solid Films. 1996. V. 284. P. 911.

38. *Abudukeremu H., Kari N., Zhang Y. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 15. P. 10822.
39. *Korposh S.O., Takahara N., Ramsden J.J. et al.* // *J. Biol. Phys. Chem.* 2006. V. 6. P. 125.
40. *Wang T., Yasukochi W., Korposh S. et al.* // *Sens. Actuators, B.* 2016. V. 228. P. 573.
41. *Tuerdi G., Kari N., Yan Y. et al.* // *Sensors.* 2017. V. 17. № 12. P. E2717.
42. *Fagadar-Cosma E., Tarabukina E., Zakharova N. et al.* // *Polym. Int.* 2016. V. 65. № 2. P. 200.
43. *Liao B., Liu R., Huang Y.* // *Polym. J.* 2007. V. 39. № 10. P. 1071.
44. *Tan Y., Escorcía N., Hyslop A. et al.* // *Anal. Chem. Res.* 2015. V. 3. P. 70.
45. *Leray I., Vernières M.C., Pansu R. et al.* // *Thin Solid Films.* 1997. V. 303. № 1–2. P. 295.
46. *Горелов И.П., Холошенко Н.М., Рясенский С.С.* // *Хим. физика.* 2007. Т. 26. № 4. С. 105.
47. *Хныков А.Ю., Завьялов С.А., Воронцов П.С. и др.* // *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 1. С. 107.
48. *Aziz A., Narasimhan K.L., Periasamy N. et al.* // *Philos. Mag. B.* 1999. V. 79. № 7. P. 993.