

УДК 547.03+541.651

## КОНФОРМАЦИИ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

*Колесников А. М., Михайленко Ф. А.*

Рассмотрены конформационные особенности полиметиновых красителей и родственных им соединений. Выделены основные факторы, управляющие конформационным равновесием. Обсуждены методы определения геометрического строения полиметинов. Особое внимание уделено новому методу определения их конформаций — по спектрам поглощения красителей с двумя хромофорами.

Библиография — 140 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	466
II. Поворотная изомерия соединений, родственных полиметинам . . . . .	467
III. Конформации различных полиметиновых красителей . . . . .	469
IV. Исследование конформационных особенностей полиметиновых красителей с двумя хромофорами по их спектрам поглощения . . . . .	481

### I. ВВЕДЕНИЕ

Полиметиновые красители — это особый класс органических соединений: они обладают уникальным свойством сенсibilизировать к видимому излучению светочувствительные материалы на основе галогенидов серебра. Способность полиметиновых красителей к агрегации и адсорбции на галогенидах серебра сильно зависит от пространственного строения катионов самого красителя [1—3]. В частности, *цис-транс*-изомерия оказывает большое и далеко не однозначное влияние на эффективность сенсibilизации.

В последние годы определилась еще одна область применения полиметиновых красителей — лазерная техника. Лазеры на основе этих соединений генерируют излучение в диапазоне 500—1250 нм. Установлено, что изомеризация полиметиновых красителей играет важную роль в процессе деградации энергии фотовозбуждения, что, в конечном счете, сказывается на люминесцентных и генерационных свойствах этих красителей [4, 5].

И, наконец, полиметиновые красители являются удобной моделью для теории цветности органических соединений. Систематическое изучение зависимости окраски полиметинов от их строения позволяет проследить ряд важных положений этой теории: влияние на цветность электронной симметрии хромофоров, внутримолекулярных пространственных затруднений и присутствия нейтральных растворителей (сольватохромия) [6]. Кроме того, выяснилось, что причиной некоторых спектральных аномалий полиметиновых красителей является их *цис-транс*-изомерия.

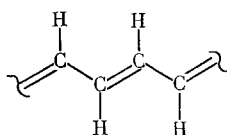
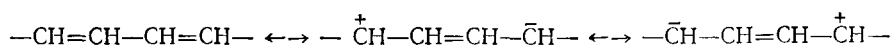
Однако несмотря на то, что изучение конформационных особенностей полиметиновых красителей имеет важное значение, как теоретическое, так и практическое, специальных обзоров на эту тему до сих пор не опубликовано. Отдельные, не систематизированные сведения имеются в обзоре [1]. Данные рентгеноструктурного анализа ряда цианинов приведены в обзоре [7], а их фотоизомеризация рассмотрена в обзоре [4].

Целью настоящего обзора является сопоставление новых и старых спектроскопических данных о геометрическом строении полиметинов и выяснение факторов, от которых оно зависит. Особое внимание уделено новому способу определения конформаций полиметинов — по спектрам поглощения красителей с двумя хромофорами.

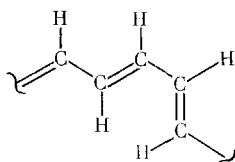
## II. ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ СОЕДИНЕНИЙ, РОДСТВЕННЫХ ПОЛИМЕТИНАМ

Известно, что легкость взаимного вращения атомных групп в молекуле зависит от порядка связи, соединяющей эти группы. Например, барьеры вращения для различных замещенных этана имеют величины 12—75 кДж/моль, в то время как барьеры вращения вокруг существенно двойных связей весьма велики (120—200 кДж/моль) [8]. Вследствие этого геометрические изомеры олефинов, в отличие от конформеров парафинов, устойчивы и могут быть выделены в индивидуальном виде. Однако олефины склонны к фотоизомеризации, и соотношение продуктов в реакционной смеси зависит от коэффициентов экстинкции каждого из изомеров на длине волны облучения [9].

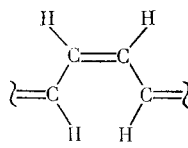
В полиенах геометрическая изомерия может осуществляться относительно как двойной, так и ординарной связи. При этом энергетически наиболее выгодными являются плоская полностью *транс*- (А) или почти плоские *s-цис* (Б) и *цис*- (В)-конфигурации полиеновой цепи; они обеспечивают максимальное взаимодействие соседних  $\pi$ -связей, которое может быть представлено набором резонансных форм:



(А)



(Б)



(В)

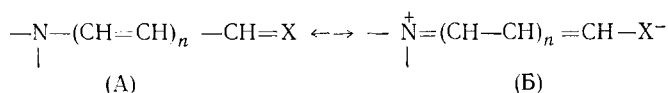
Поскольку вклад ионных резонансных структур должен быть невелик, полиены характеризуются значительным чередованием порядков связей. Небольшого смещения электронной плотности уже достаточно для увеличения барьера вращения по центральной связи от 7,3 кДж/моль в бутене-1 [10] до 20,5 кДж/моль в бутадиене [8, 10]. Следует также отметить, что в случае бутадиена *транс*-форма на 9,6 кДж/моль стабильнее *s-цис*-формы, и при комнатной температуре бутадиен существует в виде наиболее протяженной *транс*-формы.

Как правило, полосы поглощения в УФ-спектрах *цис*-полиенов и замкнутых в цикл *s-цис*-диенов имеют меньшую интенсивность, чем полосы полностью *транс*-изомеров [9, 11]. Еще одной характерной особенностью электронных спектров *цис*-полиенов является заметное коротковолновое поглощение, так называемый «*цис*-пик» [9]. Последний полностью отсутствует у *транс*-полиенов, что связано с взаимной компенсацией противоположно направленных и равных по величине компонентов момента второго перехода, ориентированных вдоль длинной оси молекулы [12]. Для объяснения спектральных особенностей предложено также использовать модель взаимодействия связанных хромофоров [13, 14]. В этой модели молекулу полиена разбивают на две части относительно связи, по которой осуществляется изомерия, и каждую часть рассматривают как автономный хромофор. Согласно теории взаимодействия связанных хромофоров [13, 15], любое отклонение от 180° торсионного угла относительно связи, объединяющей два хромофора, снимает запрет на коротковолновое поглощение.

Как и олефины, полиены под действием света способны претерпевать обратимые *цис-транс*-переходы [9]. Такая *цис-транс*-фотоизомеризация лежит в основе превращений ретиналя, играющих важную роль в процессе зрения [16].

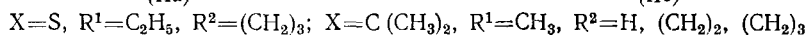
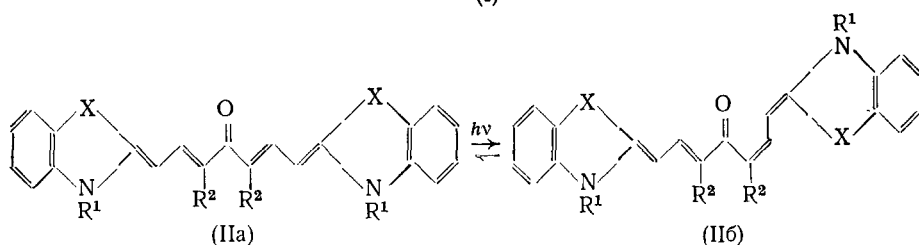
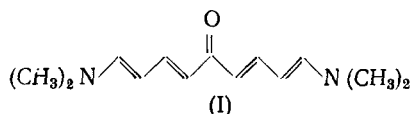
Примерами соединений с более делокализованными, чем в полиенах, связями могут служить амиды, тиамины, амидины и их виниленовые гомологи. Электронное строение этих соединений характеризуется за-

метным вкладом резонансной биполярной структуры (Б):



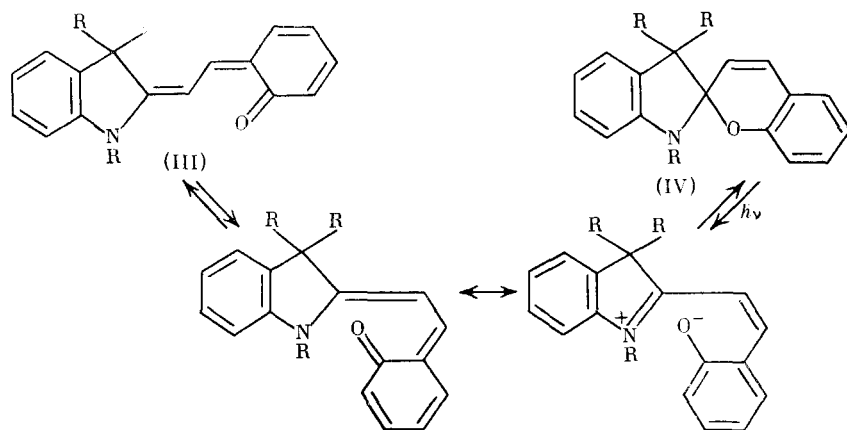
В зависимости от природы гетероатома X легкость *s-цис-транс*-изомеризации убывает в ряду  $\text{NR} > \text{O} > \text{S}$ , что объясняется увеличением вклада структуры (Б) в тионе. Обратная зависимость найдена для вращения вокруг остальных формально двойных связей. Для подавляющего большинства подобных соединений (при  $n > 0$ ) энергия активации изомеризации лежит в пределах 38—96 кДж/моль, причем существенную роль играет кислотность среды и пространственное и электронное строение заместителей. Относительная термодинамическая стабильность конформеров зависит от природы заместителей и диэлектрических свойств среды [8, 17].

Близкие по своей природе к аминополивинилкетонам кетоцианины (I) и (IIa) обладают полностью *транс*-(EEEEEEEE)-строением<sup>1</sup> [18, 19].



В неполярных растворителях кетоцианины (IIa) претерпевают фотоизомеризацию по связи с повышенным порядком, причем фотоизомер (IIб) устойчив, окрашен глубже и менее интенсивно по сравнению с исходной формой. Энергия активации обратной реакции зависит от строения кетоцианина, а также от силы кислоты, взятой в качестве каталитической добавки, и лежит в пределах 41—71 кДж/моль [20].

Своеобразными аналогами аминополивинилкетонатов являются мероцианины типа (III), образующиеся в результате фотоинициированного размыкания пиранового цикла спиропирана (IV) [21].



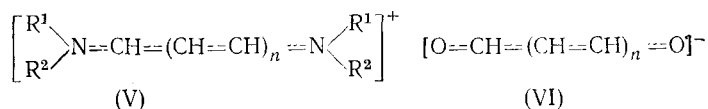
<sup>1</sup> Поскольку для обозначения одних и тех же конформеров полиметинов и родственных им соединений используются различные названия, в обзоре в необходимых случаях они продублированы в двух наиболее часто употребляемых терминах.

Одной из стадий этого обратимого процесса является *цис-транс*-изомеризация по центральной связи, причем эта стадия определяет экспериментально наблюдаемую скорость темнового обесцвечивания [22].

### III. КОНФОРМАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

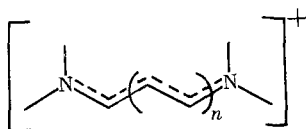
#### 1. Конформации стрептоцианинов

Протонирование или алкилирование аминополивиниламинов приводит к катионным сопряженным системам (V) — стрептоцианинам, обладающих «полиметиновыми свойствами», т. е. полной делокализацией  $\pi$ -связей и альтернированием зарядов на атомах полиметиновой цепи [23]. В «полиметиновом состоянии» находятся также анионные системы (VI) — оксанины. К «полиметиновому состоянию» близки и те аминополивинилкетоны (тионы), у которых вклад биполярной граничной структуры сравним с вкладом незаряженной, т. е. мероцианины.



Полиметиновые соединения характеризуются относительно узкими и интенсивными главными полосами поглощения, что указывает на сравнительно небольшое изменение длин связей при возбуждении. На коротковолновом спаде этих полос обычно наблюдается второй максимум, который отстоит от главного на 1200—1400  $\text{см}^{-1}$  и связан с колебательным 0—1-переходом, поляризованным, как и 0—0-переход, вдоль оси полиметиновой цепи [24, 25].

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что, независимо от длины незамещенной полиметиновой цепи и наличия заместителей у атомов азота, катионы стрептоцианинов имеют полностью *транс*-( $E_{2n}$ )-конформацию с характерной для «полиметинового состояния» выравниванностью длин связей и небольшим альтернированием валентных углов, образованных  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода [26—31]:

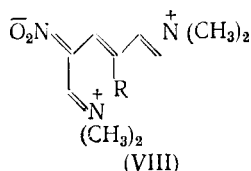
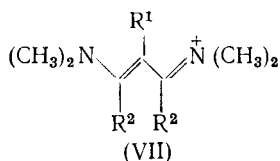


Катионы исследованных стрептоцианинов практически плоские, что обеспечивает максимальное взаимодействие  $\pi$ -электронов и их делокализацию.

Спектры ПМР [32—36] также свидетельствуют в пользу полностью *транс*-конформаций соединений (V) и (VI) в растворе: значения констант спин-спинового взаимодействия протонов полиметиновой цепи (12—14 Гц) существенно не изменяются и при введении в *мезо*-положение полиметиновой цепи стрептоцианина (V),  $n=2$ , объемистой метильной группы, что исключает образование *EZEE*-конформации для устранения возникших стерических затруднений.

Узкий синглет в спектре ПМР соединения (V),  $n=2$ ,  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=C_6H_5$ , принадлежащий ароматическим протонам, свидетельствует о том, что фенильные группы расположены перпендикулярно плоскости полиметиновой цепи [33].

Пространственное строение стрептоцианинов (VIIa, б) исследовано с помощью ядерного эффекта Оверхаузера [37]. Показано, что  $\alpha, \alpha'$ -ди- и  $\beta$ -моноалкилированные триметинстрептоцианины находятся в полностью *транс*-(*EE*)-конформации. По сравнению с незамещенным катионом наблюдается некоторое изменение валентных углов, тем большее, чем больше объем заместителя. Искажения углов и отклонение фрагментов катиона от планарности при равном объеме заместителя больше у  $\alpha$ -производных (VIIa).



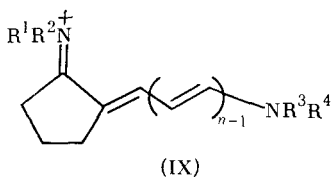
$R^1=H, R^2=H, CH_3, C_2H_5, \text{изо-C}_3H_7$  (а);  $R^1=CH_3, C_2H_5, \text{изо-C}_3H_7, \text{трет-C}_4H_9, R^2=H$  (б)

Алкильные группы проявляют слабые электронодонорные свойства, и их влияние на геометрическое строение полиметинов объясняется прежде всего стерическими причинами. Такие заместители, как нитро-группа, способны включаться в цепь сопряжения, образуя новые хромофоры и изменяя при этом конформацию катиона (соединения (VIIIa, б)) [38].

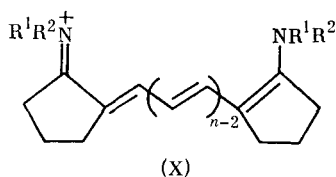
Стрептоцианины (V),  $R^1=R^2=CH_3$  с  $n=1, 2$  обнаруживают в спектре ПМР два сигнала протонов метильных групп при комнатной, а с  $n=3$  — при пониженной температуре. Причиной проявления магнитной неэквивалентности этих протонов является заторможенное вращение метильных групп вокруг связи  $C-N(CH_3)_2$ . С увеличением длины полиметиновой цепи барьер вращения понижается от 70 кДж/моль ( $n=1$ ) до 47 кДж/моль ( $n=3$ ). Увеличение кислотности среды уменьшает энергию активации первого соединения до 36 кДж/моль. Результаты эксперимента [39, 40] согласуются с данными расчета *ab initio* энергий активации вращения аминогрупп [41].

Электронные спектры стрептоцианинов (V) не могут служить надежным критерием их конформационной однородности при комнатной температуре, поскольку возможны случаи перекрывания полос близко поглощающих изомеров. Понижение температуры, как правило, вызывает сужение полос поглощения за счет уменьшения амплитуды низкочастотных колебаний [42]. При этом на длинноволновом спаде главных полос отмечено появление перегибов (соединения (V),  $n=2, 3$ ;  $R^1=R^2=(CH_2)_{3-5}$ ) [43]. Авторы работы [43] приписывают такие локальные максимумы термодинамически менее стабильным моно-*цис*-конформерам. Полосы поглощения стрептоцианинов с более короткими ( $n=0, 1$ ) цепями такого расщепления не претерпевают. Соединение (V),  $n=3$ , кроме главной длинноволновой полосы, обнаруживает в области более коротких волн еще одну специфическую полосу, интенсивность которой растет при нагревании. По аналогии с коротковолновым поглощением *цис*-полиенов эта полоса названа «*цис*-пиком» и отнесена к поглощению нестабильных *цис*-конформеров, концентрация которых в равновесной смеси увеличивается с повышением температуры.

Закрепление полиметиновой цепи стрептоцианинов в моно-*цис*-( $ZE_{2n-2}E$ )-конфигурацию (IX) и ди-*цис*-( $ZE_{2n-2}Z$ )-конфигурацию (X) также приводит к батохромному сдвигу главной полосы поглощения. Хотя в величину этого сдвига вносит свой вклад и электронное влияние заместителя (циклическая триметиленовая группа), считают [44], что этот вклад составляет всего лишь половину общего смещения. Сила осциллятора для главной полосы поглощения уменьшается в ряду *транс* > *цис* > ди-*цис*. Результаты эксперимента подтверждаются расчетами [44] по методу МО ЛКАО. К сожалению, авторы работы [44] не обратили внимания на коротковолновую часть спектра, где можно было бы ожидать появления «*цис*-пиков» по мере перехода от *транс*- к *цис*-формам.



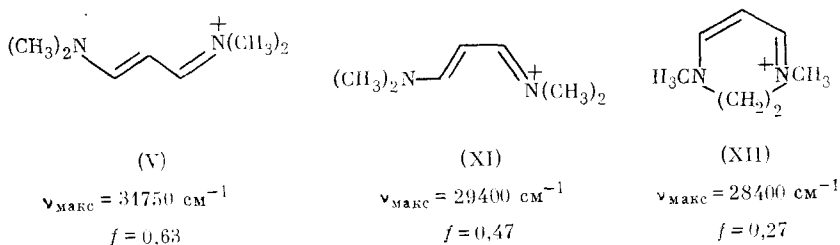
$R^1, R^2=CH_3, (CH_2)_4; R^3, R^4=CH_3, C_6H_5, (CH_2)_4$



$R^1, R^2=CH_3, (CH_2)_4$

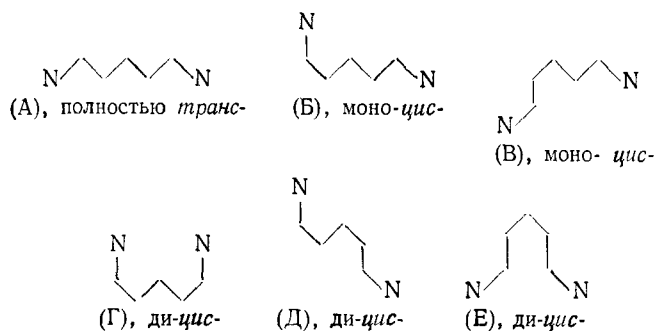
Характерные изменения в спектрах поглощения стрептоцианинов происходят при облучении их растворов на длине волны максимумов поглощения [43, 45—49]. Установлено, что при этом появляется новая полоса, которая сдвинута относительно первой в длинноволновую область и характеризуется меньшей силой осциллятора. В ряде случаев вместе с появлением и ростом интенсивности новой полосы возникают и увеличиваются полосы «*цис*-пиков», поляризованные перпендикулярно главной полосе [43, 45]. Фотопревращение обратимо, скорость темновой реакции увеличивается с повышением температуры и зависит от вязкости растворителя. Энергия активации процесса лежит в пределах 58—67 кДж/моль. Повышение кислотности среды снижает эту величину до 42 кДж/моль [48]. Эти спектральные данные хорошо интерпретируются в рамках *цис-транс*-изомеризации стрептоцианинов, хотя имеется предположение об образовании эксимеров этих соединений при возбуждении [49]. Однако в пользу фотоизомеризации говорит величина энергии активации, которая является промежуточной между барьерами вращения вокруг двойной и одинарной связей, что соответствует полуторному характеру связей в «полиметиновом состоянии».

У стрептоцианина (V),  $n=1$ ,  $R^1=R^2=CH_3$ , фототропная моно-*цис*-(*EZ*)-форма (XI) сравнивается с заведомо стереооднородной ди-*цис*-(*ZZ*)-формой (XII) [43, 46].



Наблюдается отчетливый батохромный сдвиг и уменьшение силы осциллятора при переходе от *транс*- к ди-*цис*-форме.

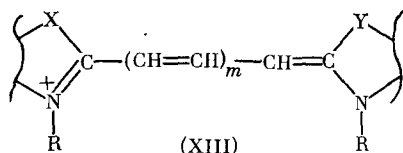
Эту же закономерность качественно отражают результаты расчета по методу МО-ЛКАО, проведенного для некоторых конформеров пентаметинстрептоцианина [50]. По данным расчета, энергия основного состояния конформера увеличивается в ряду (А) — (Е) и примерно в этом же порядке должен происходить батохромный сдвиг полосы поглощения:



Расчет также показывает, что поворот вокруг центральных связей пентаметинстрептоцианина требует затраты 61 кДж/моль, а вокруг остальных  $C=C$ -связей — 58 кДж/моль [43], что находится в неплохом соответствии с экспериментальными данными.

## 2. Конформации монометинцианинов

Истинные цианины типа (XIII) отличаются от стрептоцианинов тем, что терминальные атомы азота, примыкающие к полиметиновой цепи, в то же самое время являются составными частями гетероциклических ядер.

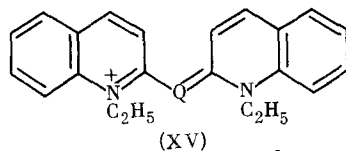
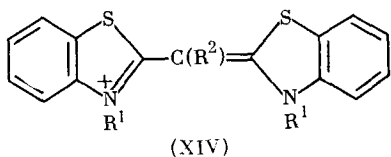


X, Y = O, S, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH=CH, NR; R = H, Alk, Ar

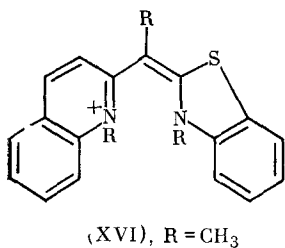
В гетероциклическое кольцо входит и самая близкая метиновая группа, так что цианин с  $m$  винильными группами соответствует стрептоцианину с  $n = m + 1$  винильными группами.

При переходе от простых цианинов к соединениям (XIII), т. е. при замене атома водорода на объемистую группировку X или Y увеличивается, во-первых, стерическое взаимодействие в катионе, а во-вторых, исчезает возможность кручения по связи C—N. Кроме того, в несимметричных цианинах (X ≠ Y) «полиметиновое состояние» отличается от идеального, а именно — появляется альтернирование порядков связей, тем большее, чем больше разница основностей терминальных гетероциклов [51]. Последнее обстоятельство заслуживает внимания по той причине, что уменьшение порядка связи облегчает вращение вокруг нее.

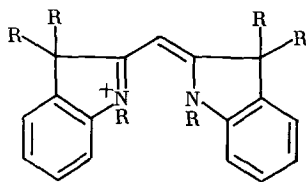
Стерическое взаимодействие гетероциклических ядер друг с другом особенно характерно для монометинцианинов (XIII),  $m = 0$ . По данным рентгеноструктурного анализа, пространственное строение катионов монометинцианинов зависит прежде всего от эффективного объема групп X и Y концевых гетероциклов, а также от наличия заместителя у углеродного атома, связывающего эти группы [52—58]. Так, хромофоры монометинцианинов (XIV), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H, имеют почти плоскую полностью *транс*-(*EE*)-структуру [52, 53]. Такая же конформация реализуется в катионе (XV), Q = CH, однако из-за стерического взаимодействия атомов водорода в положениях 3 и 3' плоская структура искажается (центральный торсионный угол увеличивается до 50°). При этом углы между плоскостями гетероциклических колец и плоскостью C(2)C(9)C(2') одинаковы [54]. Напротив, углы поворота гетероциклических ядер относительно плоскости C(2)PC(2') в фосфорсодержащем аналоге (XV), Q = P, имеющем также *транс*-(*EE*)-строение, составляют 40 и 24°. Это означает, что положительный заряд смещен к первому ядру; на это же указывает и близость к нему аниона [55].



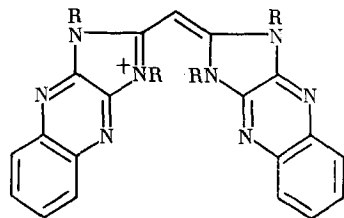
Появление объемистого заместителя у *мезо*-углеродного атома приводит к тому, что никакая плоская структура катиона не может быть реализована из-за сильных пространственных затруднений. Более того, самой выгодной формой существования катионов *мезо*-метилтиахиноцианина (XVI) в кристалле является дицисоидная, в которой угол между плоскостями гетероциклов составляет 60° [56].



(XVI), R = CH<sub>3</sub>



(XVII), R = CH<sub>3</sub>

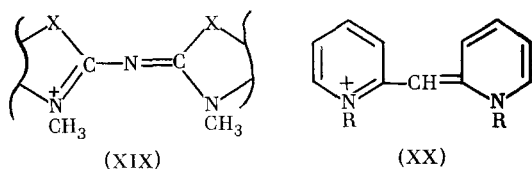


(XVIII), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Сильные пространственные взаимодействия изопропилиденовых групп в гипотетической *транс*-форме монометининдоцианина являются причиной неплоского ди-*цис*-(*ZZ*)-строения катиона (XVII). Двугранный угол, образуемый плоскостями индолениновых колец, составляет 48° [57].

К неплоским красителям принадлежит также монометинцианин (XVIII) с концевыми ядрами 1,1',3,3'-тетраэтилимидазо[4,5-*b*]хиноксалиния, угол между которыми составляет 55°. Ввиду высокой симметрии катиона все его конформации вырождены [58].

Критерием выбора определенной конформации по данным спектров ПМР может служить количество сигналов N-алкильных групп. Так, в спектрах ПМР хино-, окса- и тиомонометинцианинов зафиксирован единственный сигнал N-метильных групп, что свидетельствует, по мнению автора работы [59], о *транс*-(*EE*)-форме этих соединений. Введение объемистого алкильного заместителя к *мезо*-углеродному атому влечет за собой расщепление этого пика, что указывает на моно-*цис*-(*ZE*)-строение *мезо*-замещенных монометинцианинов в растворе. Подобное расщепление наблюдается [59] для азацианинов (XIX), а также для монометинпиридоцианина (XX), R=CH<sub>3</sub>. Простое строение спектров ПМР в областях резонанса протонов этильной группы, а также сравнение наблюдаемой и рассчитанной «ароматической» части спектра позволяют сделать вывод о том, что соединения (XX), R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, и его *мезо*-азааналог существуют исключительно в *транс*-(*EE*)-форме [60].



Влияние пространственного строения заместителей на основные характеристики спектров поглощения монометинцианинов прослежено в работах [2, 61, 62]. Оказалось, что пространственно незатрудненные монометинтиацианины (XIV), R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=H, CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H, имеют примерно одинаковый максимум поглощения при 425 нм, в то время как стерические взаимодействия в пространственно затрудненных красителях (XIV), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, приводят к заметному bathochromному сдвигу полосы. Та же картина наблюдается у серии хинолиновых красителей. Авторы работ [2, 61] допускают возможность существования различных конформаций для стерически затрудненных катионов красителей, однако спектральные сдвиги объясняют исключительно большим или меньшим отклонением фрагментов катиона от планарного расположения.

В противоположность этому в работе [62] все спектральные изменения в ряду пиридо- и хиномонометинцианинов приписываются исключительно переходам в те или иные конформации. Подбор геометрической структуры катионов в [62] основан на величинах сил осцилляторов. Авторы работы [62] справедливо считают, что по аналогии со стрептоцианинами, интенсивность поглощения убывает в ряду структур *транс* > *цис* > ди-*цис*. При этом, однако, они сравнивают красители, которые различаются как электронным строением и влиянием заместителей, так и склонностью к сольватации. Не учитывается также тот факт, что уменьшение интенсивности поглощения может происходить в результате не только *транс-цис*-перехода, но и при искажении плоского строения полиметиновой цепи.

Исследование полос поглощения монометинцианинов показывает так же, что при отнесении предполагаемых конформеров нужно принимать во внимание коротковолновую часть спектра, так как наличие «*цис*-пииков» может служить доказательством присутствия *цис*-форм. Эта процедура, однако, требует тщательного подбора объектов сравнения [45,

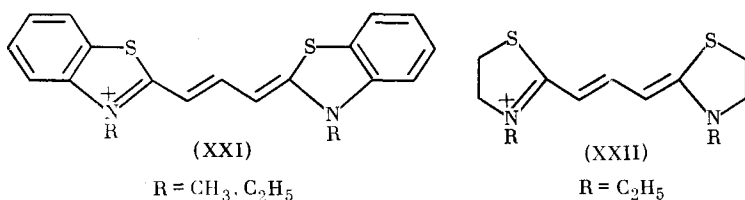


63]. Отмечено [45, 64], что фотоизомеризации, подобной стрептоцианинам, монометинцианины не претерпевают, или же она происходит с крайне низким квантовым выходом.

### 3. Конформации карбоцианинов и их виниленовых аналогов

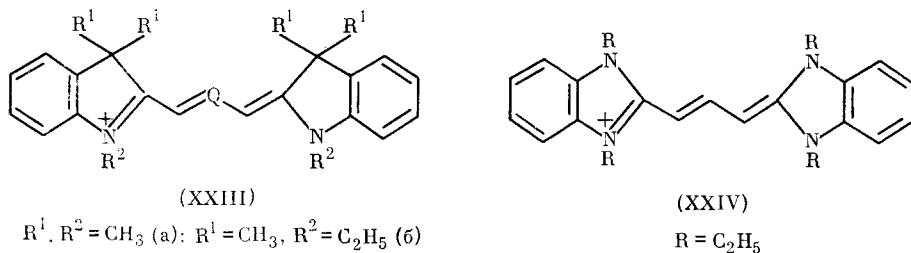
Карбоцианины (XIII),  $m=1$ , по длине полиметиновой цепи соответствуют пентаметинстрептоцианинам и отличаются от монометинцианинов тем, что в их катионах конформационные переходы могут происходить как по центральному, так и по периферийным связям полиметиновой цепи.

Рентгеноструктурный анализ незамещенных в полиметиновой цепи тиакарбоцианинов (XXI) показывает, что их катионы имеют исключительно полностью *транс*-(*EEEE*)-структуру и почти планарны. По разным данным, двугранные углы между плоскостями гетероциклических ядер и плоскостью остальных атомов хромофора составляют от 3 до 12° [65—69]. Эти углы зависят от эффективного объема N-алкильных групп. Так, замена этила на метил приводит к заметному уплощению катиона [67, 68]. *EEEE*-Конформация хромофора реализуется и в кристалле тиазолинокарбоцианина (XXII). При этом полиметиновая цепь и одно из гетероциклических ядер имеют плоское строение, а второе имеет форму полукресла [70]



Индокарбоцианин (XXIIIa),  $Q=\text{CH}$ , также имеет в кристалле *транс*-соединенную структуру. Двугранный угол между плоскостями индолиновых ядер составляет 13,8°. У аза-аналога (XXIIIa),  $Q=\text{N}$ , этот угол равен 13,3°, а у соединения (XXIIIa),  $Q=\text{P}$ , он составляет 15,1°. В другой кристаллической модификации, образуемой красителями (XXIIIa),  $Q=\text{P}$ , As, этот угол уменьшается до 6,8 и 6,3° соответственно [71].

Причиной отклонения плоскостей гетероциклических ядер в кристалле имидакарбоцианина (XXIV) на 8° друг от друга является небольшое стерическое взаимодействие этильных групп [72].

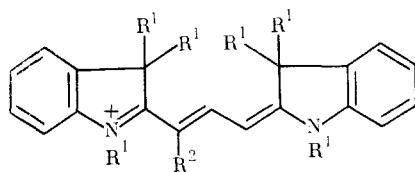


Данные спектров ПМР незамещенных карбоцианинов исключают моно-*цис*-конформацию по центральной связи, поскольку константа спин-спинового взаимодействия протонов полиметиновой цепи составляет 12—14 Гц, а моно-*цис*-конформация по периферийным связям исключается из-за эквивалентности N-алкильных групп [73—75]. Исследование индокарбоцианинов (XXIIIб),  $Q=\text{CH}, \text{N}, \text{P}$ , проведенное с использованием ядерного эффекта Оверхаузера, позволяет исключить также и симметричную ди-*цис*-(*EZZE*)-форму этих соединений [76].

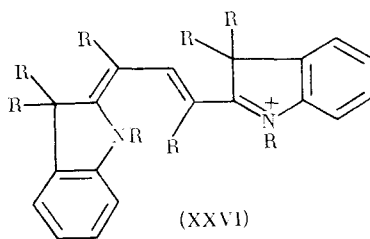
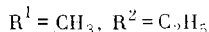
Конформационная однородность незамещенных тиакарбоцианинов подтверждается еще и тем, что их спектры поглощения [77—79], испускания и возбуждения флуоресценции [79], снятые при комнатной температуре, практически идентичны спектрам, полученным при низкой температуре.

Импульсное фотовозбуждение катионов пространственно незатрудненных карбоцианинов приводит к появлению короткоживущих *цис*-изомеров, полосы поглощения которых сдвинуты bathochромно (оксакарбоцианины) или гипсохромно (тиакарбоцианины) относительно материнских полос [4, 48, 77, 80—83]. Энергия активации обратной темновой реакции составляет для оксакарбоцианина 50 кДж/моль, а для тиакарбоцианина 63 кДж/моль [64]. Введение в положения 6,6'-бензотиазольных колец электронодонорных заместителей увеличивает, а электроноакцепторных — уменьшает энергию активации. Этот факт объясняют соответственным увеличением или уменьшением порядков связей в полиметиновой цепи; при этом считают, что фотоизомеризация незамещенных в полиметиновой цепи карбоцианинов происходит по периферийным положениям 2,8 [82]. При фотоизомеризации несимметричных красителей энергия активации релаксации *цис*→*транс* уменьшается с увеличением разницы в основности терминальных гетероциклов. Поскольку параллельно с этим увеличивается альтернирование порядков связей в полиметиновой цепи, считают [83], что темновая изомеризация происходит по связи с пониженным порядком, т. е. возле более основного ядра.

Введение заместителя в  $\alpha$ -положение полиметиновой цепи карбоцианина приводит к стерическому взаимодействию заместителя с фрагментами гетероциклического ядра и полиметиновой цепи. В кристаллах  $\alpha$ -этилиндокарбоцианина (XXV) энергии такого взаимодействия недостаточно для изомеризации катиона, поэтому он существует в искаженной полностью *транс*-(EEEE)-конформации. Присутствие второго заместителя в  $\alpha'$ -положении делает невозможным существование полностью *транс*-формы, вероятно, за счет стерического взаимодействия заместителей, и в кристалле катион (XXVI) существует в ди-*цис*-(ZZEE)-форме, причем двугранный угол между плоскостями гетероциклических ядер составляет 34,7° [84].



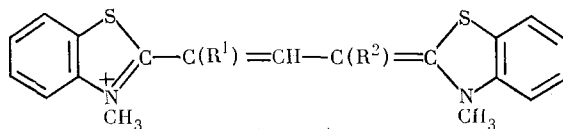
(XXV)



(XXVI)



Предпринята попытка разделить пространственные и электронные эффекты заместителей в  $\alpha$ - и  $\alpha,\alpha'$ -положениях полиметиновой цепи по спектрам поглощения тиакарбоцианинов (XXVII) [85—88].

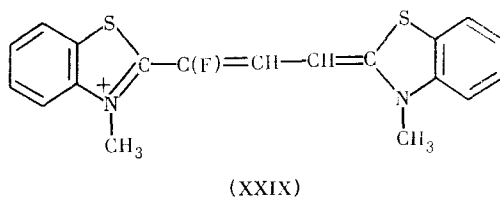
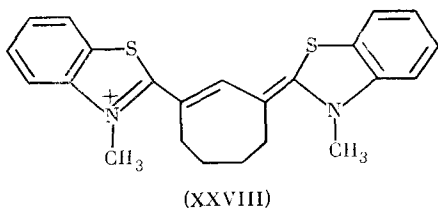


(XXVII)

$R^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{NHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CHO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+, \text{SC}_2\text{H}_5, \text{SC}_6\text{H}_5; R^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_3, \text{SC}_6\text{H}_5, \text{Cl}, \text{NHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

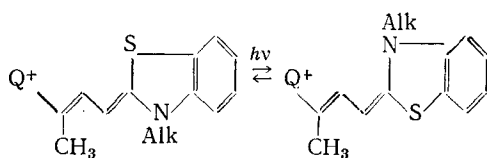
Введение заместителя любой электронной природы, как правило, вызывает гипсохромное смещение максимума поглощения тиакарбоцианина (XXVII). Влияние второго такого же заместителя в  $\alpha'$ -положении не совпадает с первым не только в количественном, но и в качественном отношении. Полагают [85, 86], что влияние единственного заместителя связано с нарушением электронной симметрии хромофора, в то время

как спектральные изменения у дизамещенных красителей определяются конкуренцией между электронной природой заместителей и стерическими помехами планарному расположению катиона. Такие помехи имеют место при моно- и усиливаются при дизамещении, на что указывает соответствующее падение интенсивности поглощения. В спектральные сдвиги, вероятно, вносит свой вклад *цис-транс*-изомеризация, которая осуществляется скорее всего по периферическим связям полиметиновой цепи. Об этом свидетельствует [87] почти идентичное поглощение растворов  $\alpha, \alpha'$ -диэтилкарбоцианина (XXVII) и красителя (XXVIII) с семичленным циклом в хромофоре.



Смесь *цис*- и *транс*-изомеров  $\alpha$ -фтортиакарбоцианина (XXIX) была зафиксирована по спектрам поглощения при низкой температуре [88].

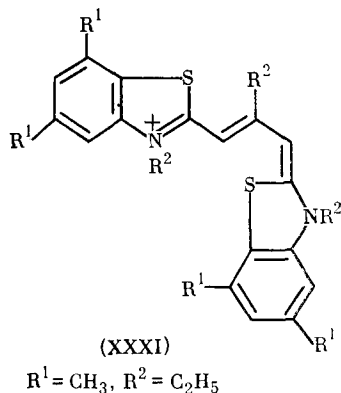
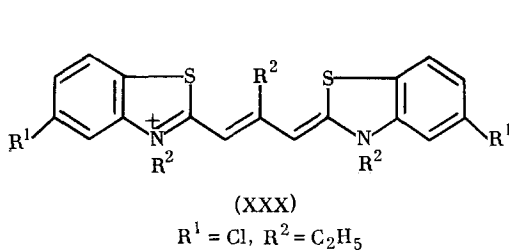
Фотоизомеризация  $\alpha$ -замещенных карбоцианинов происходит с высоким квантовым выходом, по величине близким к таковому для незамещенных. Полагают, что фотоизомеры сравниваемых соединений имеют одинаковую природу, т. е. являются *EEZ*-изомерами, а изомеризация происходит по свободным от заместителя положениям 2, 8 [4, 89, 90]:



(здесь Q — гетероциклическое ядро).

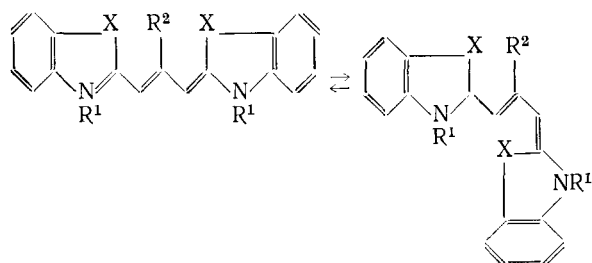
Введение в  $\beta$ -положение полиметиновой цепи объемистого заместителя также приводит к усилению стерического взаимодействия фрагментов катиона карбоцианина. К красителям такого рода возник особый интерес, поскольку  $\beta$ -этилтиакарбоцианин оказался эффективным сенсбилизатором галогенидов серебра [1—3].

По данным рентгеноструктурного анализа, катион тиакарбоцианина (XXX) имеет искаженную *EEEE*-структуру. По сравнению с незамещенным красителем (XXI) расстояние между атомами серы увеличено вследствие отталкивания последних от разделяющей их этильной группы [91]. В противоположность этому, тиакарбоцианин (XXXI) в твердой фазе существует в непланарной моно-*цис*-(*EEZE*)-форме [3, 92].



Катионы  $\beta$ -фенилтиакробоцианина в кристалле обнаруживают полностью *транс*-(*EEEE*)-конформацию [93]. При этом фенильная группа расположена почти перпендикулярно длинной оси катиона и не оказывает заметного влияния на цветность красителя [61].

Полосы поглощения растворов  $\beta$ -замещенных карбоцианинов (XXXII) при низких температурах расщепляются на две близко расположенные полосы [78, 94—97]. Интенсивность каждой из полос усиливается при возбуждении соседней облучением на длине волны ее максимума поглощения. Прекращение облучения ведет за собой возвращение системы в исходное равновесное состояние. Экспериментальные данные интерпретируются в рамках *цис-транс*-изомерии исследуемых соединений: стерическое взаимодействие  $\beta$ -заместителя с концевыми ядрами увеличивает энергию основного состояния *EEEE*-формы (XXXIIa) и делает ее сравнимой с энергией *EEZE*-конформации (XXXIIб).



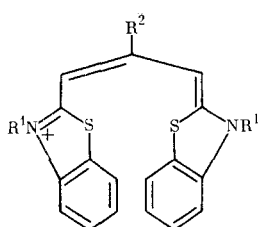
(XXXIIa)

(XXXII б)

X=O, S, Se; R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>

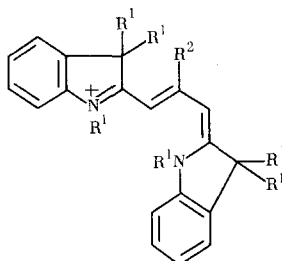
Длинноволновая полоса принадлежит первой, коротковолновая — второй изомерной форме. Положение равновесия сильно зависит от растворителя: более протяженные *транс*-изомеры преобладают в малополярных средах, в то время как в сильнополярных они присутствуют лишь в виде примеси к *цис*-изомеру. Спектры люминесценции карбоцианинов (XXXII), R<sup>2</sup>=Alk, OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, исследованы в широком интервале температур [79, 95—97]. Найдено, что *EEZE*-изомеры флуоресцируют только при низкой температуре, причем интенсивность флуоресценции значительно ниже, чем у *EEEE*-изомеров.

Анализ формы и количества сигналов в спектрах ПМР  $\beta$ -замещенных карбоцианинов, а также наблюдение в некоторых случаях ядерного эффекта Оверхаузера позволяют однозначно определить геометрическое строение конформеров и сделать количественную оценку конформационного равновесия [75, 98]. Установлено, что увеличение эффективного объема заместителя в  $\beta$ -положении способствует увеличению содержания *цис*-изомера. Так, концентрация *EEZE*-изомера тиакробоцианина (XXXII) при изменении R<sup>2</sup> возрастает в ряду H  $\ll$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < CH<sub>3</sub> < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Введение *трет*-бутильной группы приводит к тому, что катион тиакробоцианина существует и в растворе, и в твердой фазе уже исключительно в виде непланарного ди-*цис*-(*EZZE*)-конформера (XXXIII).



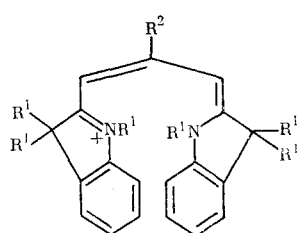
(XXXIII)

R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=*mpem*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



(XXXIV)

R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



(XXXV)

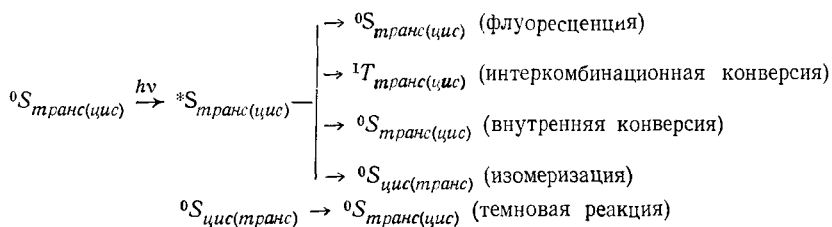
R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=*mpem*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Концентрация моно-*цис*-(*EEZE*)-изомера растет по мере увеличения объема гетероатома X в карбоцианинах (XXXII). Наконец, единственная три-*цис*-(*ZZZZ*)-форма реализуется у  $\beta$ -замещенных индокарбоцианинов (XXXIV), причем в растворе она находится в динамическом равновесии с идентичной *ZZEZ*-формой. Такую же конформацию обнаруживает катион (XXXIV),  $R^2 = \text{CH}_3$ , в кристалле, причем угол между индолениновыми ядрами достигает  $78^\circ$ . Симметричная полностью *цис*-(*ZZZZ*)-конформация зафиксирована у катионов карбоцианина (XXXV). По данным рентгеноструктурного анализа, система не обладает плоским строением: усредненные торсионные углы между фрагментами полиметиновой цепи составляют  $19^\circ$ , а угол между индолениновыми ядрами имеет величину  $41^\circ$  [98]. Энергия активации изомеризационных процессов находится в пределах 35—62 кДж/моль [75, 98].

Полосы поглощения карбоцианинов при  $\beta$ -замещении претерпевают заметные изменения [2, 61, 98], однако среди множества факторов пространственного и электронного характера выделение вклада собственно той или иной конформации в поглощение представляет собой трудную задачу.

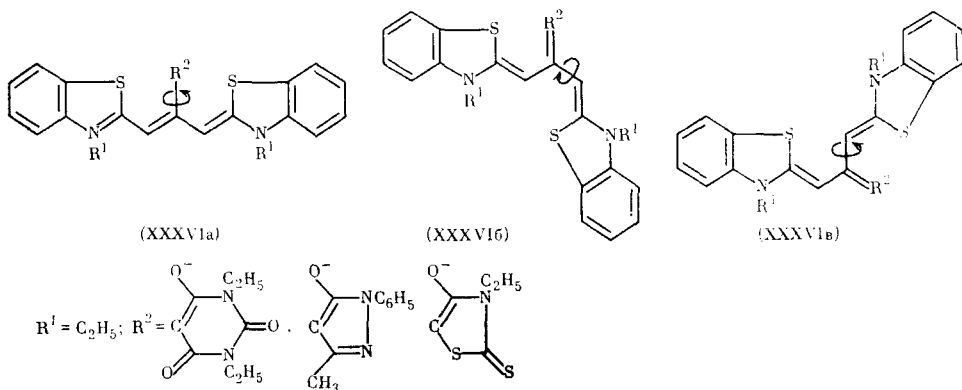
Фотоизомеризация  $\beta$ -замещенных карбоцианинов исследована достаточно широко [4, 64, 80, 96, 99]. Скорость этого процесса для тиакарбоцианина (XXXII),  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ , при  $-125^\circ\text{C}$  сильно зависит от природы вводимого в растворитель галогенида и увеличивается в ряду  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} < \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ . Этот факт связывают [96] с триплетным механизмом изомеризации, вероятность которого увеличивается симбатно с увеличением константы спин-орбитального взаимодействия, вызванного соседством атомов с большим порядковым номером. Этим же объясняют [96] быструю изомеризацию  $\beta$ -метилселенакарбоцианина по сравнению с  $\beta$ -метилтиа-, а тем более-оксакарбоцианином.

Напротив, на основании опытов по триплет-триплетному переносу энергии [64, 99] предполагают, что при комнатной температуре в фотоизомеризацию вовлечено исключительно синглетное возбужденное состояние, и его деградация происходит по схеме.



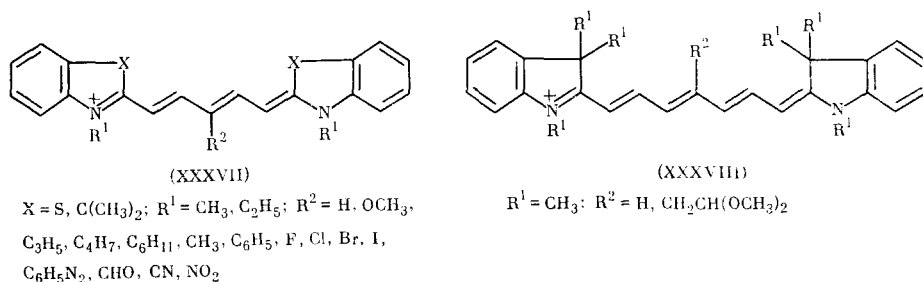
Согласно этой схеме, между собой конкурируют три безызлучательных процесса: изомеризация, внутренняя конверсия и интеркомбинационная конверсия. У карбоцианинов, за исключением  $\beta$ -нодтиакарбоцианина, последний процесс происходит с крайне низким квантовым выходом. Основным фактором, определяющим, какой из двух первых процессов будет преобладать, являются стерические препятствия плоскому строению фотоизомера. В отличие от незамещенных и  $\alpha$ -замещенных карбоцианинов, у молекул  $\beta$ -замещенных красителей преобладающим процессом деградации возбужденного состояния является внутренняя конверсия. Необычно высокий квантовый выход фотоизомеризации  $\beta$ -фтортиакарбоцианина может быть объяснен малыми размерами атома фтора, допускающими изомеризацию по связи C(2)—C(8).

Своеобразный вид изомерии, названный «аллополярным», описан в работах [2, 100]. Обязательным условием для объектов общей формулы (XXXVI), подверженных этому виду изомерии, является наличие в полиметиновой цепи объемистых заместителей  $R^2$ , содержащих  $\pi$ -электроны, которые при определенных условиях могут взаимодействовать с основной  $\pi$ -электронной системой молекулы.



В бетаниновой (голополярной) форме (XXXVIa) стерические взаимодействия между заместителем  $R^2$  и гетероциклическими ядрами приводят к тому, что плоскость заместителя располагается перпендикулярно длинной оси карбоцианиновой части молекулы, и влияние заместителя на электронный спектр поглощения имеет чисто индуктивный характер. Вторая изомерная мероцианиновая форма (XXXVIb) характерна тем, что  $\pi$ -электроны заместителя  $R^2$  образуют единую хромофорную систему с одной половиной молекулы; вторая половина молекулы располагается перпендикулярно новому хромофору. Альтернативной формой является *транс*-(*FE*)-изомер (XXXVIb). Приведенные выше формы поглощают в разных частях спектра, поэтому этот вид изомерии можно обнаружить при комнатной температуре. Соотношение изомеров чувствительно к изменению диэлектрических свойств среды. Показано, что полярные и протонодонорные растворители повышают содержание заряженной формы (XXXVIa), а неполярные и апротонные способствуют мероцианиновым (XXXVIb, в).

Сведений о пространственном строении дикарбоцианинов (XIII),  $m = 2$ , и высших виниленовых гомологов немного. Известно, что катионы тридикарбоцианина (XXXVII),  $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = H$ , индодикарбоцианина (XXXVII),  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2$  — циклопропил, и индотрикарбоцианина (XXXVIII),  $R^2 = CH_2CH(OCH_3)_2$ , в твердой фазе находятся в полностью *транс*-конформации и почти планарны [100—102].

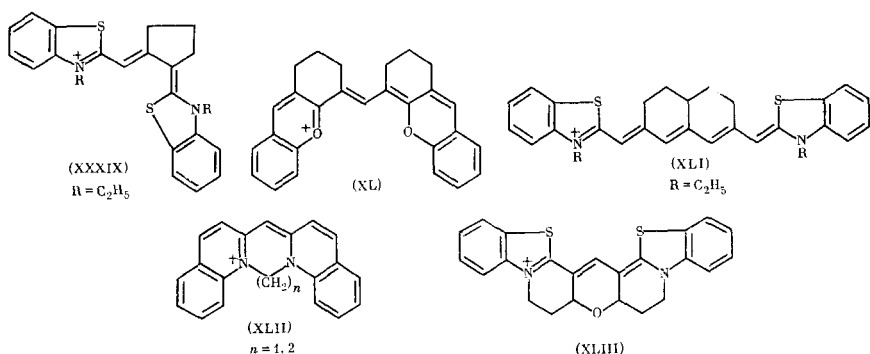


Исследование различных  $\gamma$ -замещенных дикарбоцианинов (XXXVII), а также индотрикарбоцианина (XXXVIII),  $R^2 = H$ , с помощью спектроскопии ПМР и ЯМР  $^{13}C$  показывает, что в растворе эти соединения существуют исключительно в полностью *транс*-конформации, благоприятствующей при прочих равных условиях максимальному перекрыванию орбиталей и делокализации  $\pi$ -электронов [103—108]. Эти данные противоречат раннему сообщению [109] о разделении трех изомеров при хроматографировании тридикарбоцианина на углекислом кальции при комнатной температуре.

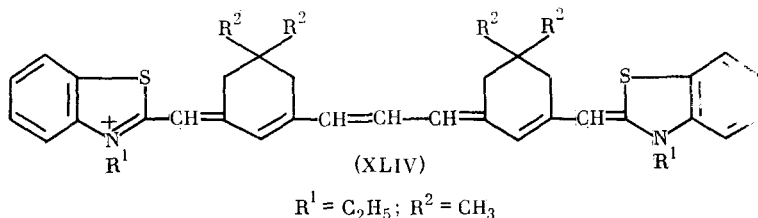
Только при фотовозбуждении дикарбоцианинов удается зафиксировать их стереоизомеры, которые, как правило, поглощают в области более длинных волн, чем их основные формы [4, 80, 110, 111]. При этом

число возможных пространственных форм дикарбоцианинов значительно больше, чем у красителей с более короткой полиметиновой цепью. Так, индодикарбоцианины (XXXVII),  $R^2=H, F$ , продуцируют несколько форм — короткоживущие (время жизни  $\tau=10^{-6}$  с) и долгоживущие ( $\tau=10^{-2}$  с) [111]. Нестабильные фотоизомеры имеют стерически сильно затрудненную и поэтому неплоскую ди-*цис*-структуру. Угол поворота фрагмента хромофора при образовании долгоживущих фотоизомеров ближе к  $180^\circ$ , однако и они не являются полностью планарными.

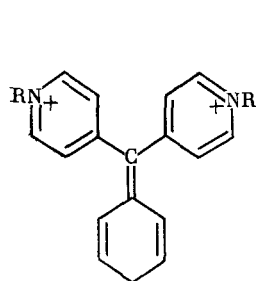
Именно это обстоятельство служит причиной того, что фотоизомеры флуоресцируют гораздо хуже, чем соответствующие основные формы. Это приводит к возникновению потерь в полосе усиления за счет перекрывания спектра флуоресценции генерирующей основной формы и спектра поглощения фотоизомера. Другой причиной ухудшения генерационных свойств полиметиновых красителей является «обеднение» первого синглетного возбужденного состояния за счет потерь на собственно изомеризацию [4, 5, 112, 113]. Эти причины могут быть устранены частичным (катионы (XXXIX—XLI)) или полным (катионы (XLII), (XLIII)) закреплением хромофора в той или иной конформации [114—119].



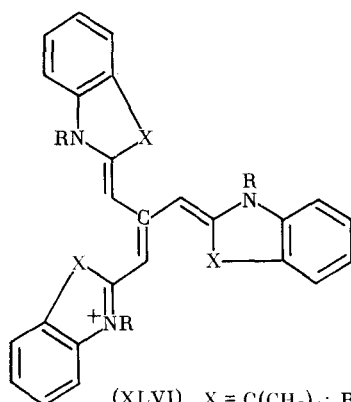
Учитывая энтропийный фактор, можно было бы предположить, что увеличение длины полиметиновой цепи понижает вероятность существования катионов красителей в полностью *транс*-конформации, как это происходит, например, в молекулах насыщенных линейных углеводородов [8]. Так, коротковолновое поглощение катиона (XLIV) объясняют [120] существованием *цис*-изомеров. Напротив, недавние исследования [121, 122] показывают, что поликарбоцианины существуют в растворе в виде поглощающих в различных областях спектра сольватов.



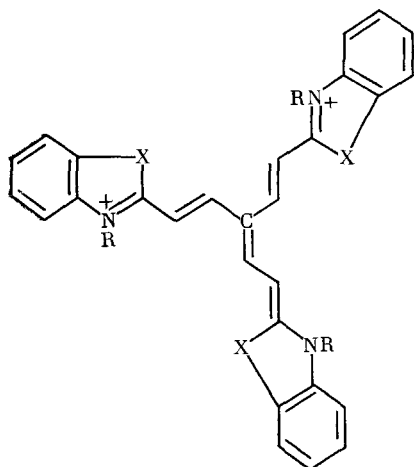
Особую группу составляют так называемые трехъядерные красители (XLV)—(XLVIII). Они отличаются тем, что в качестве *мезо*-заместителя выступает еще одно гетероциклическое ядро, связанное с полиметиновой цепью непосредственно (соединение (XLV)), через метиновую (соединение (XLVI)), виниленовую (соединение (XLVII)) или пропениленовую (соединение (XLVIII)) группу. На основании данных ЯМР показано, что катионы или дикатионы этих соединений имеют пропеллерообразное строение и обладают осью симметрии третьего порядка, проходящей через центральный углеродный атом [60, 102, 103, 123]. Такая конфигурация катиона (XLVIII) реализуется в кристалле [102].



(XLV)  $R = CH_3$

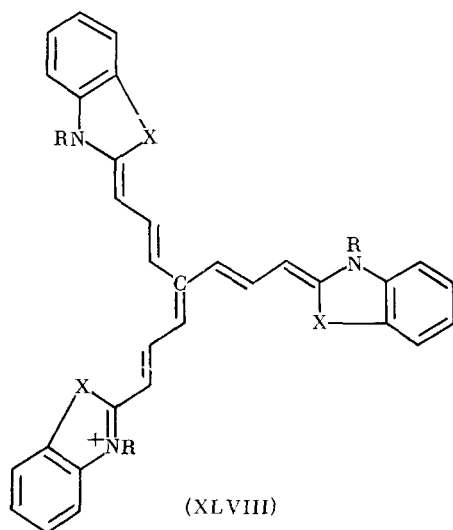


(XLVI)  $X = C(CH_3)_2$ ;  $R = CH_3, C_2H_5$



(XLVII)

$X = C(CH_3)_2, S, CH=CH$ ;  $R = CH_3, C_2H_5$



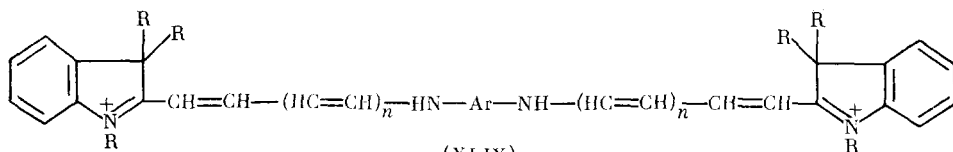
(XLVIII)

$X = C(CH_3)_2$ ;  $R = CH_3, C_2H_5$

#### IV. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ДВУМЯ ХРОМОФОРАМИ ПО ИХ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Как отмечено выше, электронные спектры оказались малоприспособными для изучения конформаций полиметиновых красителей из-за множества факторов, маскирующих вклад той или иной конформации в поглощение. С другой стороны, найденное Киприановым и Мушкало [124] явление взаимодействия хромофоров показало, что возможности электронной спектроскопии могут быть значительно увеличены. Принципиально новый подход к проблеме изучения конформаций полиметиновых основывается на закономерностях взаимодействия хромофоров, связанных в одной молекуле, в частности, на положении о том, что соотношение интенсивностей двух полос поглощения определяется углом между направлениями хромофоров (УНХ) в катионе [15].

Прежде всего были исследованы спектральные свойства легкодоступных гемисианинов (XLIX),  $n=0, 1$ , которые можно рассматривать как стрептоцианины с жестко закрепленными концевыми арильными ядрами.

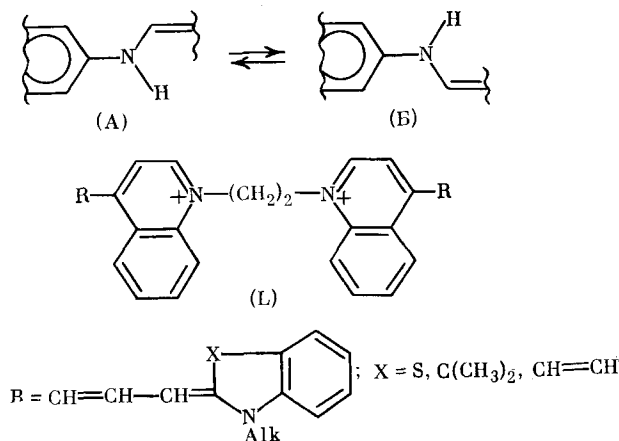


(XLIX)

$R = CH_3$



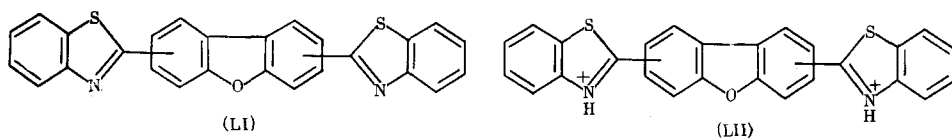
Варьируя взаимное расположение хромофоров структурных изомеров через арильное или гетарильное ядро-связку, помещая в нее различные заместители, меняя сольватационные свойства растворителей и основываясь на соотношении интенсивностей двух полос поглощения, авторы работ [124—132] пришли к выводу, что конформационное равновесие между двумя плоскими формами (А) и (Б) гемецианинового фрагмента очень подвижно и зависит от всех перечисленных факторов.



В работе [132] обсуждены конформации бис-карбоцианина (L), в котором гетероциклические ядра связаны полиметиленовым мостиком. Подобно спектрам бис-гемецианинов в спектре этого красителя соотношение интенсивностей двух самых длинноволновых полос поглощения зависит от УНХ в каждом из конформеров, образующихся путем заторможенного вращения по простым связям этиленовой связки, а также от концентрации того или иного конформера. Показано, что увеличение полярности растворителя сопровождается ростом интенсивности коротковолновой полосы за счет длинноволновой, т. е. смещением конформационного равновесия в сторону образования скошенных (*gosh*-)конформеров.

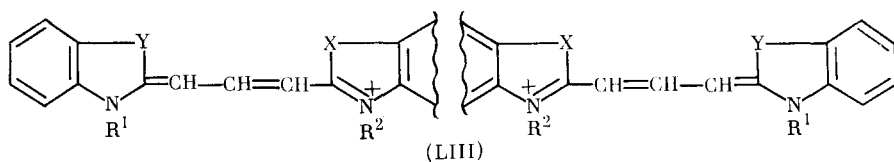
Сдвиг в сторону образования более «компактного» конформера (L) происходит и при наложении на раствор красителя высокого давления [133].

Спектры поглощения высокоокрашенных дибензотиазолилдифензофуранов (LI) и их простых солей (LII) рассмотрены в рамках теории взаимодействия хромофоров. Проведен квантовохимический расчет положений и интенсивностей полос всех возможных плоских конформеров, образующихся при повороте бензотиазольных групп по связям с дифензофурановым ядром [134].



К сожалению, широкие, перекрывающиеся между собой полосы поглощения затрудняют интерпретацию спектров большинства упомянутых соединений.

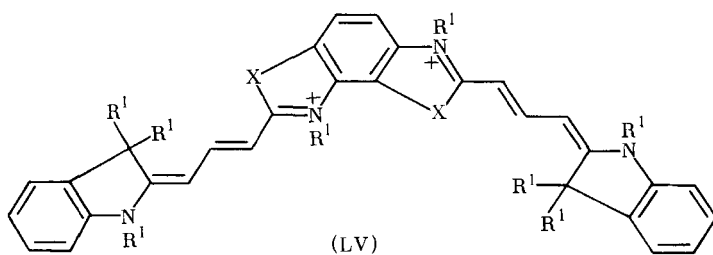
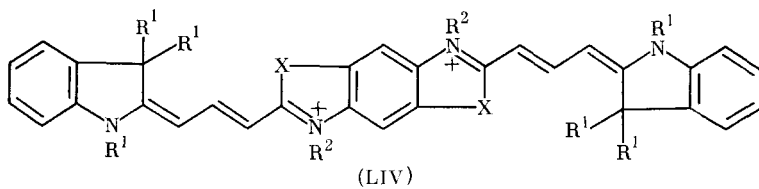
Значительно более удачной моделью для изучения закономерностей взаимодействия хромофоров оказались бис-карбоцианины (LIII), которые имеют жесткое строение центрального ядра и дают узкие, хорошо разрешенные полосы поглощения [6, 15, 135, 136].



$X, Y = O, S, C(CH_3)_2$ ;  $R^1, R^2 = CH_3, C_2H_5$

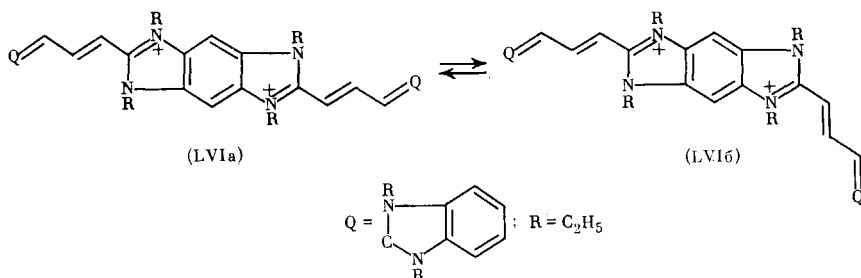
Эти объекты оказались весьма пригодными и для решения конформационных задач [137—140].

Тот факт, что полностью *транс*-конформация является единственной для обеих полиметиновых цепей бисцианинов (LIII), подтверждается полным сходством форм кривых поглощения внутри каждого из двух семейств красителей (LIV), (LV), у которых по структурным соображениям независимо от длин связей и валентных углов значения УНХ должны быть одинаковыми [137].

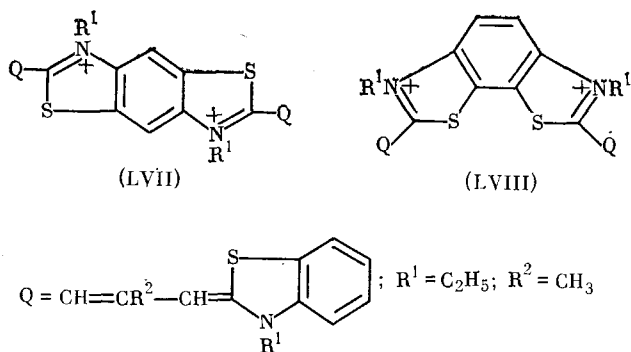


$X = O, S, C(CH_3)_2$ ;  $R^1 = CH_3$ ;  $R^2 = CH_3, C_2H_5$

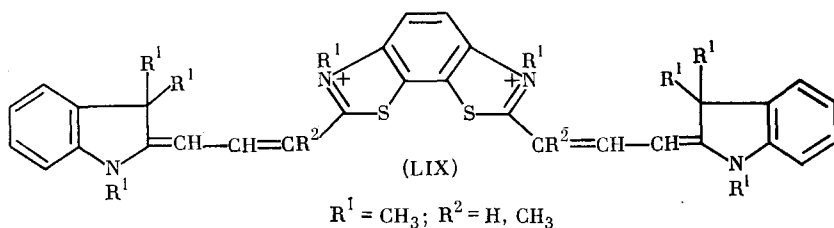
Идентичность форм кривых поглощения согласуется с одной и только одной конформацией хромофоров. Присутствие в растворе нескольких конформеров, каждый из которых имеет свое значение УНХ, должно, в конечном счете, сказаться на соотношении интенсивностей полос. Так, например, *бис*-цианин (LVI) в силу своей высокой симметричности может существовать в двух почти равновероятных формах (LVIa) и (LVIб), в одной из которых УНХ составляет  $180^\circ$ , а в другой —  $120^\circ$ . Именно по причине конформационной неоднородности в спектре поглощения *бис*-цианина (LVI) наблюдается заметная коротковолновая полоса [137].



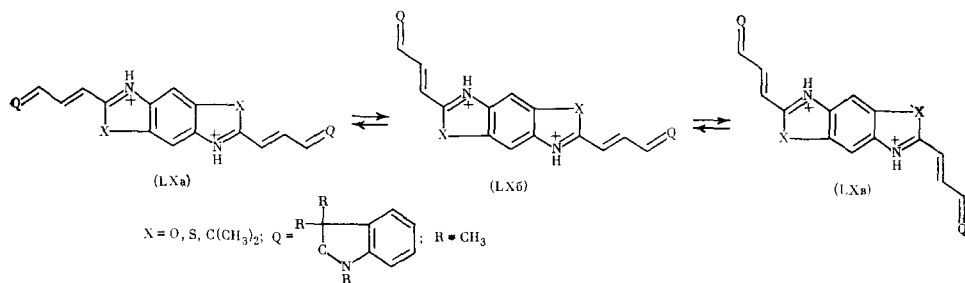
Синтез и спектральное исследование *бис*-карбоцианинов (LVII) и (LVIII) с объемистыми заместителями в  $\beta$ -положении полиметиновой цепи позволили обнаружить конформационное равновесие между полностью *транс*- и *цис*-формами при комнатной температуре, не прибегая к специальной измерительной технике [137]. В первом случае конформационная неоднородность проявляется в виде отчетливой коротковолновой полосы. Наличие такой полосы исключает возможность устранения пространственных затруднений исключительно за счет изменения валентных углов между атомами полиметиновой цепи, так как в этом случае сохранялся бы УНХ, равный  $180^\circ$ .



Введение метильной группы в  $\alpha$ -положение одной, а затем и другой полиметиновой цепи (красители (LIX)) позволяет проследить появление соответствующих *цис*-изомеров по относительному увеличению интенсивности длинноволновой полосы [137].

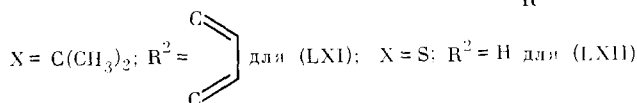
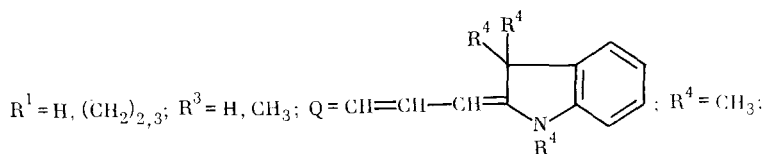
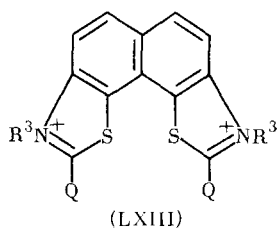
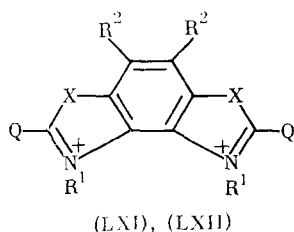


Появление *цис*-конформаций в двух предыдущих случаях ( $\alpha$ - и  $\beta$ -замещение) связано с усилением стерического взаимодействия в катионах красителей. Пример *НН*-*бис*-цианинов показывает, что конформационная неоднородность может возникать, наоборот, при замене объемистых метильных групп при атомах азота концевых гетероциклов атомами водорода [138—140]. Так, в спектре *Н*-метилированных красителей (LIV) коротковолновая полоса отсутствует. Это соответствует полностью *транс*-расположению обеих полиметиновых цепей, образующих угол  $180^\circ$ . Но для *НН*-*бис*-цианинов (LX) такой *транс-транс*-конформер (LXа) только один из трех возможных. И хотя другой конформер (LXв), отвечающий *цис*-конфигурации каждой полиметиновой цепи, также не дает вклада в коротковолновое поглощение, хромофоры нецентросимметричного *цис-транс*-конформера (LXб) образуют УНХ меньше  $180^\circ$ ; именно для этого конформера коротковолновая полоса оказывается частично разрешенной. Если бы вместо конформационных изменений происходило смещение полностью *транс*-полиметиновых цепей в пространство, ранее занимаемое метильными группами, УНХ оставался бы равным  $180^\circ$  и запрет на коротковолновую полосу сохранял бы силу.



Наиболее четко конформационные изменения можно проследить по спектрам поглощения *бис*-цианинов с ангулярными центральными ядрами.

Значительное преобладание длинноволновой полосы над коротковолновой в спектрах поглощения *бис*-цианинов (LXI),  $R^1 = (CH_2)_{2,3}$ , определяется тупым УНХ, которому отвечают *транс*-конформации обеих полиметиновых цепей. Замена алкиленового мостика атомами водорода (краситель (LXI),  $R^1 = H$ ) приводит к инверсии интенсивностей полос при сохранении их положения. Причиной этого является присутствие в равновесной смеси конформера (LXI), в котором полиметиновые цепи находятся в *цис*-конформациях и образуют острый угол.



Структурными аналогами красителей (LXI) являются *бис*-тиацанины (LXII), однако перераспределение интенсивностей полос при переходе к NH-*бис*-цианину не столь велико. Это связано с меньшей долей *цис-цис*-конформера в тиазольном красителе по сравнению с пирролеиновым [140].

Напротив, значительные спектральные изменения происходят при постепенной замене N-метильных групп атомами водорода в *бис*-тиакарбоцианинах (LXIII). Расчет конформационного равновесия [140] показывает, что у красителей (LXIII) доля *цис*-конформеров выше, чем у остальных NH-цианинов, производных бензо-*бис*-тиазолов. Причиной этого является взаимное отталкивание одноименно заряженных хромофоров, максимальное у конформеров со структурно сближенными хромофорами и минимальное у таких конформеров, как (LXa) и (LXв), т. е. с хромофорами, удаленными друг от друга. В последнем случае конформационное равновесие зависит от стерического фактора, определяемого относительными размерами групп NH и X. Кулоновское отталкивание хромофоров является также причиной отчетливой зависимости конформационного равновесия от диэлектрических свойств среды [138—140].

Таким образом, в настоящее время можно выделить основные факторы, от которых зависит пространственное строение полиметиновых красителей, в том числе их склонность существовать в виде различных конформеров. Это природа концевого гетероциклического ядра и заместителя при атоме азота в нем, длина полиметиновой цепи, эффективный объем и место введения заместителя, свойства среды, а также межмолекулярные взаимодействия (возможность агрегации).

Однако несмотря на очевидные достижения, появляющиеся по мере совершенствования спектральной техники и синтеза новых объектов, и по сей день идентификация конформеров представляет собой довольно сложную задачу. Ввиду низкой величины барьера активации изомеризации (33—63 кДж/моль) разделение конформеров и выделение их в индивидуальном виде не представляется возможным. Рентгеноструктурный анализ предъявляет специальные, часто невыполнимые условия получения кристаллических образцов. При этом геометрическое строение катионов красителей в кристалле может значительно отличаться от их состояния в растворе. Электронные спектры, важнейшие характеристики красителей, на этот раз оказываются малопригодными. Их информативность значительно повышается в случае бис-цианинов, однако это связано со значительными трудностями синтеза подходящих объектов. Более эффективным методом определения пространственного строения полиметиновых красителей является спектроскопия ЯМР.

В дальнейшем, вероятно, следует ожидать появления работ, посвященных конформационному анализу цианинов с нетрадиционными гетероциклическими ядрами, а также содержащих более широкий ряд заместителей. Поставленные задачи удастся решить путем совершенствования и более широкого использования физико-химических и специальных синтетических методов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стэрмер Д. М., Хезелтайн Д. У. В кн.: Теория фотографического процесса/Под ред. Джеймса Т. Х. Л.: Химия, 1980, с. 193.
2. Brooker L. G. S., White F. L., Heseltine D. W., Keyes G. H., Dent S. G., VanLare E. J. *J. Photogr. Sci.*, 1953, v. 1, p. 173.
3. Steiger R., Kitzing R., Hagen R., Stoekli-Evans H. *Ibid.*, 1974, v. 22, p. 151.
4. Кузьмин В. А. Успехи научной фотографии, 1984, т. 22, с. 90.
5. Пржонская О. В., Тихонов Е. А. Там же, 1984, т. 22, с. 192.
6. Киприанов А. И. Избранные труды. Киев: Наук. думка, 1979.
7. Smith D. L. *Photogr. Sci. Eng.*, 1974, v. 18, p. 309.
8. Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982.
9. Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Беккера Г. О., Ельцова А. В. Л.: Химия, 1976.
10. Вейяр А. В кн.: Внутреннее вращение молекул/Под ред. Орвилл-Томаса В. Дж. М.: Мир, 1977, с. 342.
11. Бренд Дж. К. Д., Скотт А. И. В кн.: Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, т. 1/Под ред. Вайсбергера А. М.: Химия, 1967, с. 92.
12. Mulliken R. S. *J. Chem. Phys.*, 1939, v. 7, p. 364.
13. Murrell J. N. *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*. London: Methuen, 1963, p. 133.
14. Альперович М. А., Зильберман И. И. Укр. хим. журн., 1975, т. 41, с. 1182.
15. Киприанов А. И. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 1283.
16. Wald G. *Angew. Chem.*, 1968, B. 80, S. 857.
17. Фрейманис Я. Ф. В кн.: Химия енаминокетонов, енаминоиминов, енаминотионов. Рига: Зинатне, 1975, с. 58.
18. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Петухов В. А., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 595.
19. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д. Химия гетероцикл. соединений, 1974, с. 711.
20. Дядюша Г. Г., Рыков А. А., Сломинский Ю. Л. Теорет. и эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 76.
21. Барачевский В. А. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, с. 85.
22. Гальберштам М. А., Пржиялговская Н. М., Хролова О. Р., Лазаренко И. Е., Бобылева Г. К., Суворов Н. Н. Химия гетероцикл. соединений, 1977, с. 1640.

23. Dahne S. Z. Chem., 1970, B. 10, S. 168.
24. Мейсон С. Ф. В кн.: Химия синтетических красителей, т. 3/Под ред. Венкатарамана К. Л.: Химия, 1974, с. 1817.
25. Дядюша Г. Г. Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 929.
26. Zedler A., Kulpe S. J. prakt. Chem., 1975, B. 317, S. 38.
27. Sieber K., Kutschabsky L., Kulpe S. Krist. Techn., 1974, B. 9, S. 1101.
28. Sieber K., Kutschabsky L., Kulpe S. Ibid., 1974, B. 9, S. 1111.
29. Kulpe S., Dahne S., Ziemer B., Schulz B. Photogr. Sci. Eng., 1976, v. 20, p. 205.
30. Ziemer B., Kulpe S. J. prakt. Chem., 1975, B. 317, S. 185.
31. Kroon I., Krabbendam H. Acta Cryst., B, 1974, v. 30, p. 1463.
32. Radeaglia R., Gey E., Steiger Th., Kulpe S., Luck R., Ruthenberg M., Stierl M., Dahne S. J. prakt. Chem., 1974, B. 316, S. 766.
33. Scheibe G., Seiffert W., Wengenmayr H., Yutz C. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1963, B. 67, S. 560.
34. Dahne S., Ranft I. Z. phys. Chem., 1963, B. 224, S. 65.
35. Radeaglia R., Gey E., Nolte K., Dahne S. J. prakt. Chem., 1970, B. 312, S. 877.
36. Radeaglia R., Dahne S. J. Mol. Struct., 1970, v. 5, p. 399.
37. Dedina I., Schraml I., Arnold Z., Sauliova I. Coll. Czech. Chem. Commun., 1978, v. 43, p. 3356.
38. Dale J., Kruger S., Romming C. Acta Chem. Scand., B, 1984, v. 2, p. 117.
39. Scheibe G., Jutz C., Seiffert W., Grosse D. Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 270.
40. Dale J., Lichtenthaler R., Teien G. Acta Chem. Scand., B, 1979, v. 33, p. 141.
41. Saebø S., Almloff I. Acta Chem. Scand., A, 1980, v. 34, p. 631.
42. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В. Успехи физ. наук, 1975, т. 116, с. 193.
43. Scheibe G., Heiss I., Feldmann K. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, B. 70, S. 52.
44. Nikolaewski H., Dahne S., Leopold D., Hirsch B. Tetrahedron, 1968, B. 24, S. 6685.
45. Scheibe G. Chimia, 1961, B. 15, S. 10.
46. Scheibe G., Heiss I., Feldmann K. Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 545.
47. Heiss I., Feldmann K. Ibid., 1965, B. 77, S. 546.
48. Dorr F., Kotschy I., Kausen H. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1965, B. 69, S. 11.
49. Leopold D., Kobischke H., Geske U. Tetrahedron Letters, 1967, S. 3287.
50. Leopold D. Z. phys. Chem., 1963, B. 223, S. 405.
51. Kuhn H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 1198.
52. Shibaeva R. P., Atowmyan L. O., Ponomarev Y. L., Philipenko O. S., Rosenberg L. P. Tetrahedron Letters, 1973, p. 185.
53. Nakatsu K., Yoshioka H., Aoki T. Chem. Letters, 1972, p. 339.
54. Dammaier B., Hoppe W. Acta Cryst., 1971, B. 27, S. 2364.
55. Kawada I., Allmann R. Angew. Chem., 1968, B. 80, S. 40.
56. Effinger L., Germain L., Mennier J., Vanderauwern Y., Van Meersche M. Bull. Soc. Chim. Belg., 1960, v. 69, p. 387.
57. Allmann R., Debaerdemaeker T. Cryst. Struct. Commun., 1976, v. 5, p. 211.
58. Smith D., Barret E. Acta Cryst., B, 1971, v. 27, p. 969.
59. Friedrich H. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 298.
60. Leubner J. Org. Magnet. Res., 1974, v. 6, p. 253.
61. Киприанов А. И., Дядюша Г. Г., Михайленко Ф. А. Успехи химии, 1966, т. 5, с. 823.
62. Scheibe G., Friedrich H., Hohlneicher G. Angew. Chem., 1961, B. 73, S. 383.
63. Levinson L., Simpson W., Curtis W. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 4314.
64. Лифанов Ю. П., Кузьмин В. А., Карякин А. В., Чибисов А. К., Левкоев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 787.
65. Wheatley P. J. Chem. Soc., 1959, p. 4096.
66. Falkenberg W., Hohne E., Sieler I., Wagener R. Krist. Techn., 1973, B. 8, S. 227.
67. Каминский В. Ф., Шибаева Р. Н., Атовмян Л. О. Журн. структур. химии, 1973, т. 14, с. 700.
68. Шибаева Р. Н., Каминский В. Ф., Атовмян Л. О. Там же, 1974, т. 15, с. 720.
69. Ziemer B., Kulpe S. J. prakt. Chem., 1975, B. 317, S. 199.
70. Allmann R., Olejnik S. Cryst. Struct. Commun., 1982, v. 11, p. 1175.
71. Gamon N., Reichardt C., Allmann R., Waskowska A. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 3289.
72. Smith D., Luss H. Acta Cryst., B, 1972, v. 28, p. 2793.
73. Dahne S., Ranft I. Z. phys. Chem., 1966, B. 232, S. 259.
74. Kleinpeter E., Borsdorf R., Bach G., Grossmann I. J. prakt. Chem., 1973, B. 315, S. 587.
75. Henrichs P., Gross S. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7169.
76. Gamon R., Reichardt C. Lieb. Ann. Chem., 1980, S. 2072.
77. McCartin P. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2980.
78. West W., Pearce S., Grum F. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 1316.
79. Knudtson J., Eyring E. Ibid., 1974, v. 78, p. 2355.
80. Чибисов А. К. Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 825.
81. Коробов В. Е., Чибисов А. И. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 43.
82. Виноградов А. М., Кузьмин В. А., Альперович М. А., Левкоев И. И., Зильберман И. И. Докл. АН СССР, 1978, т. 227, с. 642.
83. Дарманян А. П., Виноградов А. М., Кузьмин В. А., Романов Н. Н., Бибицев Ф. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1785.
84. Allmann R., Kucharczyk D. Z. Krist., 1983, B. 162, S. 6.
85. Киприанов А. И., Сулейманова М. Г. Укр. хим. журн., 1965, т. 31, с. 1281.
86. Киприанов А. И., Сулейманова М. Г. Там же, 1967, т. 33, с. 589.
87. Киприанов А. И., Ушенко И. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1950, с. 492.

88. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Ильченко А. Я., Альперович М. А., Авдеева В. И. Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 880.
89. Кузьмин В. А., Виноградов А. М., Альперович М. А., Левкоев И. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 139.
90. Дармания А. П., Кузьмин В. А., Романов Н. Н., Бабичев Ф. С. Там же, 1976, т. 229, с. 1367.
91. Polenza J., Mastropaolo D. Acta Cryst., B, 1974, v. 30, p. 2353.
92. Stoekli-Evans H. Helv. Chim. Acta, 1974, v. 57, p. 1.
93. Nakao K., Yakeno K., Yoshioka H., Nakatsu K. Acta Cryst., B, 1979, v. 35, p. 415.
94. Sheibe G., Worz O. Angew. Chem., 1966, B. 178, S. 304.
95. Cooper W., Liebert N. Photogr. Sci. Eng., 1972, v. 16, № 1, p. 25.
96. Cooper W., Rome K. J. Chem. Phys., 1974, v. 78, p. 16.
97. Пермогоров В. И., Сердюкова Л. А., Лифшиц Э. Б., Левкоев И. И. Оптика и спектроскопия, 1971, т. 31, с. 890.
98. Allmann R., Anis H.-J., Benn R., Grahn W., Olejnek S., Waskowska A. Angew. Chem. Suppl., 1983, S. 1147.
99. Кузьмин В. А., Дармания А. П., Широкова В. И., Альперович М. А., Левкоев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 581.
100. Sturmer D. M. In: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, v. 30/Ed. by Weissberger A., Taylor E. C. N. Y.: Wiley, 1977, p. 441.
101. Allmann R., Debaerdemaeker T., Ferwansh A.-R., Pressler W., Reischardt C. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 3005.
102. Reichardt C., Kneht I., Mrosek W., Plaas D., Allmann R., Kucharczek D. Ibid., 1983, B. 116, S. 1982.
103. Grahn W. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1931.
104. Reichardt C. Lieb. Ann. Chem., 1968, B. 715, S. 74.
105. Reichardt C., Crahn W. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 1072.
106. Reichardt C., Halbritter K. Ibid., 1971, B. 104, S. 822.
107. Reichardt C., Mormann W. Ibid., 1972, B. 105, S. 1815.
108. Grahn W., Reichardt C. Tetrahedron, 1976, B. 32, S. 125.
109. Zechmeister L., Pincard J. Experientia, 1953, v. 9, p. 16.
110. Dempster D. N., Morrow T., Rankin R., Thompson L. F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, p. 1479.
111. Дармания А. П., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 587.
112. Пржонская О. В., Тихонов Е. А., Шпак М. Т. Оптимизация активных сред на основе полиметиновых красителей для лазеров ближней ИК-области спектра. (Препринт ИФ АН УССР). Киев, 1978.
113. Мостовников В. А., Рубинов А. Н., Альперович М. А., Авдеева В. И., Левкоев И. И., Лойко М. М. Журн. прикл. спектроскопии, 1974, т. 20, с. 42.
114. Sheibe G., Daltrozze E. In: Advances in Heterocyclic Chemistry, v. 7/Ed. by Katritzky A., Boulton A. New York — London: Acad. Press, 1966, p. 153.
115. Сломинский Ю. Л., Кулешин А. В., Толмачев А. И. Журн. орган. химии, 1970, т. 6, с. 1936.
116. Тихонов Е. А., Шпак М. Т. Укр. физ. журн., 1967, т. 12, с. 2077.
117. Stefens W., Wizinger R. Helv. Chim. Acta, 1961, v. 44, p. 1708.
118. Ушенко И. К. Журн. общ. химии, 1961, т. 31, с. 2869.
119. O'Brien D. F., Kelly T. M., Costa C. F. Photogr. Sci. Eng., 1974, v. 18, p. 76.
120. Brooker L. G. S., Heseltine D., Lincoln L. Chimia, 1966, B. 20, S. 327.
121. Альперович М. А., Авдеева В. И. Успехи научной фотографии, 1976, т. 17, с. 111.
122. Авдеева В. И., Альперович М. А., Бабенко В. А., Левкоев И. И., Малышев В. И., Сычев А. А., Шибанов А. Н. Квантовая электроника, 1975, т. 2 с. 540.
123. Steiger R., Reber J. Photogr. Sci. Eng., 1981, v. 25, p. 127.
124. Киприанов А. И., Мушкало И. Л. Журн. орган. химии, 1965, т. 1, с. 744.
125. Киприанов А. И., Буряк В. Ю. Там же, 1968, т. 4, с. 2030.
126. Киприанов А. И., Буряк В. Ю. Там же, 1969, т. 5, с. 368.
127. Киприанов А. И., Николаенко Т. К. Там же, 1972, т. 8, с. 1692.
128. Киприанов А. И., Лезенко Г. А. Там же, 1972, т. 8, с. 1700.
129. Киприанов А. И., Буряк В. Ю. Там же, 1972, т. 8, с. 1707.
130. Киприанов А. И., Лезенко Г. А. Там же, 1972, т. 8, с. 1712.
131. Киприанов А. И., Николаенко Т. К. Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 249.
132. Киприанов А. И., Дядюша Г. Г., Лезенко Г. А., Мушкало И. Л., Николаенко Т. К. Материалы республиканской конференции по динамической стереохимии и конформационному анализу. Одесса, 1975, с. 155.
133. Claesson S. et al. Chem. Scripta, 1976, v. 10, p. 141.
134. Корчилов М. Ю. и др. Вісник КДУ, сер. хим., 1974, т. 15, с. 28.
135. Михайленко Ф. А., Богуславская А. Н. Укр. хим. журн., 1969, т. 35, с. 943.
136. Колесников А. М., Михайленко Ф. А. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 441.
137. Дядюша Г. Г., Колесников А. М., Михайленко Ф. А., Мушкало И. Л. Там же, 1982, т. 18, с. 199.
138. Фридман С. Г., Киприанов А. И. Там же, 1972, т. 8, с. 1289.
139. Дядюша Г. Г., Колесников А. М., Михайленко Ф. А. Там же, 1982, т. 18, с. 206.
140. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д., Колесников А. М., Кучеров А. П. Теорет. и эксперим. химия, 1986, т. 22, с. 426.

Институт органической химии АН УССР,  
г. Киев