

Природа электронных переходов в линейных сопряженных системах

А.Д.Качковский

Институт органической химии Национальной академии наук Украины
252660 Киев, ул. Мурманская, 5, Украина, факс (044)552–8308

Рассмотрено современное состояние работ по изучению зависимости между электронными переходами и молекулярной топологией линейных сопряженных систем — полиметиновых красителей и α,ω -дизамещенных полиенов. Описаны закономерности влияния четности метиновых групп в полиметиновой цепи, заполнения электронной оболочки, симметрии молекулы, топологии концевых групп на электронное строение полиметинов и полиенов. Обсуждены спектральные эффекты, возникающие при изменениях строения хромофора, природа первого и высших переходов в линейных сопряженных соединениях, содержащих несколько хромофоров. Рассмотрены локализация переходов во фрагментах молекул, а также условия инверсии полиметинового и локального электронных переходов в полиенах и полиметинах.

Библиография — 242 ссылки.

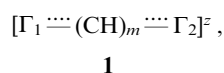
Оглавление

I. Введение	715
II. Особенности электронного строения	716
III. Топология полиметинового хромофора	719
IV. Изменение строения полиметинового хромофора	725
V. Системы с несколькими полиметиновыми хромофорами	728
VI. Концевые группы как локальные хромофоры	729

I. Введение

Согласно современным теоретическим представлениям об электронном строении сопряженных систем, в частности теории триад, развиваемой Дене,^{1–4} сопряженные соединения с устойчивой замкнутой электронной оболочкой можно разделить на три основных типа: ароматические, полиметины и полиены. Ароматические соединения имеют циклическое строение, в них длины СС-связей выравнены и отсутствуют заметные π -электронные заряды на атомах углерода. Рассматриваемые линейные сопряженные системы (ЛСС) находятся всюду в *транс*-конформации. Полиметины отличаются чередованием значительных положительных и отрицательных зарядов на атомах углерода и максимально выравненными СС-связями. Для полиенов, наоборот, характерно значительное чередование длин СС-связей и отсутствие зарядов.

Линейные сопряженные системы содержат, как правило, концевые группы (КГ), сопряженные с полиметиновой цепью (ПЦ). В общем случае ЛСС с неразветвленной ПЦ и одной π -системой можно представить в следующем виде:



где Γ_1 и Γ_2 — КГ, m — число метиновых групп, z — заряд ($z = 0; \pm 1; \pm 2$).

В качестве КГ могут служить как отдельные атомы или простые группы атомов, так и сложные карбо- или гетероциклические остатки с разветвленной π -системой.

Традиционно ЛСС с нечетным числом метиновых групп в ПЦ называют полиметиновыми красителями (ПМК); системы с четным числом π -центров в ПЦ — α,ω -гетерозамещенными полиенами или гетерилполиенами (ГП).^{5–13} Симметричные ПМК и ГП существенно различаются рядом химических и спектральных свойств, вследствие чего эти два типа сопряженных соединений, как правило, изучают отдельно (особенно это касается экспериментальных исследований).^{6,9,14–16} Если ЛСС имеют несимметричное строение, то различие между ПМК и ГП нивелируется.

Линейные сопряженные системы — удобные и излюбленные объекты для изучения вопросов теории цветности. Хромофор таких систем имеет сравнительно простое строение, которое легко можно варьировать; в их спектрах поглощения и флуоресценции наблюдаются сравнительно узкие и высокоинтенсивные полосы, особенно в случае ПМК. Это позволяет надежно идентифицировать электронные переходы и успешно применять в исследованиях закономерностей между строением и окраской методы квантовой химии.

Уникальные спектральные характеристики ЛСС обуславливают их широкое практическое применение, связанное с преобразованием световой энергии. Например, ЛСС используются в качестве оптических сенситизаторов,^{13,17–19} активных сред и пассивных модуляторов добротности лазеров,^{20–24} инициаторов реакции полимеризации,^{25–28} органических фотопроводящих материалов,^{29–32} систем с большой поляризуемостью для нелинейной оптики,^{33–37} флуоресцентных меток^{33,39}.

А.Д.Качковский. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИОХ НАН Украины. Телефон (044)552–8175. Область научных интересов: квантовая химия, теория строения и цветности органических соединений.

Дата поступления 30 июля 1996 г.

Создание новых перспективных соединений с заданными областью поглощения и рядом других свойств обычно предполагает предварительную оценку их важнейших характеристик. Такая оценка базируется на хорошо разработанной теории цветности, точнее, на теории электронных переходов. Настоящая статья посвящена рассмотрению современного состояния исследований зависимости между молекулярной топологией ЛСС и природой их электронных переходов.

II. Особенности электронного строения

1. Граничные молекулярные орбитали и классификация линейных сопряженных систем

В теории электронных переходов ЛСС наибольший интерес представляют граничные молекулярные орбитали (ГМО) — высшая занятая (ВЗМО) и нижняя вакантная (НВМО) — а также орбитали, близкие к ним по энергии.

Среди симметричных ЛСС (см. 1, где $G_1 = G_2 = KГ$) в зависимости от симметрии ГМО и четности числа метиновых групп в ПЦ были выделены четыре типа.⁴⁰

1. Полиметины класса А, у которых m — нечетное, ВЗМО — симметрична, а НВМО — антисимметрична относительно центрального атома.

2. Полиметины класса Б, у которых m — нечетное, ВЗМО — антисимметрична, а НВМО — симметрична относительно центрального атома.

3. Полиены класса А, у которых m — четно, ВЗМО — симметрична, а НВМО — антисимметрична относительно середины центральной связи.

4. Полиены класса Б, у которых m — четное, симметрия НВМО и ВЗМО противоположна симметрии таких орбиталей ЛСС типа 3.

Удлинение цепи ПМК или ГП на одну виниленовую группу сопровождается изменением класса соединения. Класс ЛСС зависит и от номера ВЗМО: добавление или удаление пары π -электронов изменяет класс.

В зависимости от соотношения числа π -электронов и числа π -центров ЛСС могут существовать в виде нескольких форм. Так, для незамещенных полиметинов или ПМК с альтернативными углеводородами в качестве КГ возможны две формы: электроноизбыточная или $(N+1)$ -форма (полиметинанион) и электронодефицитная или $(N-1)$ -форма (полиметинкатион), где N — число π -центров. В случае незамещенных полиенов или ГП с альтернативными КГ возможны три формы: электроноизбыточная $(N+2)$ -форма, электронобалансированная N -форма и электронодефицитная $(N-2)$ -форма.⁴¹

2. Электронодонорность и топологические индексы концевых групп

В приближении Хюкеля у незамещенных полиенов занятые и вакантные уровни расположены симметрично относительно уровня несвязанного π -электрона (уровня Ферми π -электронов), а незамещенные полиметины содержат один несвязывающий уровень, заполненный в анионах и вакантный в катионах. С удлинением ПЦ расстояние между уровнем Ферми и ближайшими к нему уровнями уменьшается, однако относительное положение энергетической щели между верхним занятым и нижним вакантным уровнями остается тем же. Следствием введения КГ, как правило, является изменение относительного положения энергетической щели ЛСС.

Для количественной характеристики относительного положения граничных уровней был предложен⁴⁰ параметр φ_0

$$\varphi_0 = 90^\circ \frac{\varepsilon_e - \alpha}{\varepsilon_e - \varepsilon_0}, \quad (1)$$

где ε_e — энергия НВМО, ε_0 — энергия ВЗМО, α — энергия уровня Ферми.

Другая форма записи параметра φ_0

$$\varphi_0 = 90^\circ \frac{x_i}{x_e - x_0},$$

где x_i — энергия i -й МО, выраженная в единицах β и отсчитанная от уровня Ферми α , $x_i = (\varepsilon_i - \alpha)/\beta$; ε_i — энергия любой i -й МО, β — резонансный интеграл СС-связи в ПЦ.

Из формулы (1) видно, что увеличение параметра φ_0 должно соответствовать увеличению полярографического потенциала восстановления и электронного сродства, и уменьшению потенциалов окисления и ионизации. Параметр φ_0 отражает электронодонорные свойства ЛСС, поэтому он был назван электронодонорностью.⁴⁰

Для молекул с устойчивой замкнутой электронной оболочкой значение φ_0 положительно и лежит в интервале

$$0 \leq \varphi_0 \leq 90^\circ. \quad (2)$$

Для количественного учета влияния топологии КГ удобной оказалась модель ЛСС с весьма длинной ПЦ.^{12, 42–46} В рамках этой модели энергии граничных и близких к ним молекулярных орбиталей (ε_l) удастся записать как функцию параметров отдельных фрагментов молекулы.

$$\varepsilon_l = \alpha + \frac{2(\Phi_{01} + \Phi_{02} - \pi l/2)}{m + L_1 + L_2} \beta, \quad (3)$$

где m — число метиновых групп в ПЦ, а Φ_{01} , Φ_{02} , L_1 и L_2 — топологические индексы обеих КГ, l — номер МО.

Топологический параметр нулевого порядка Φ_0 соответствует смещению узлов ГМО от тех положений, которые они занимают в незамещенных ЛСС. Данный параметр характеризует способность КГ отдавать π -электронную плотность на атомы ПЦ.⁴⁷ Его можно сопоставить с величиной дополнительной стабилизации двойных связей (ADBS), введенной Брукером,⁴⁸ а также с экспериментальными оценками основных свойств КГ, например с параметром b («основностью»), предложенным Платтом,⁴⁹ или с «электронодонорностью» D , введенной Ильченко.⁵⁰

Топологический индекс L количественно отражает эффективное удлинение хромофора за счет π -системы КГ и выражается эквивалентным числом метиновых или виниленовых групп.

Параметры Φ_0 и L вычисляются через младшие коэффициенты полинома КГ ($Q = q_0 + q_1x + \dots$) и его минора ($R = r_0 + rx_1 + \dots$) без учета атома, связанного с ПЦ.^{44, 46}

$$\operatorname{tg} \Phi_0 = -\frac{q_0}{r_0}, \quad (4)$$

$$L = \frac{2q_1r_0 - 2q_0r_1 + q_0^2}{q_0^2 + r_0^2}. \quad (5)$$

В рамках модели длинных ЛСС получены аддитивные параметры КГ и более высокого порядка,^{51–53} однако на практике используются только два топологических индекса — Φ_0 и L .

Анализ показал,⁴⁰ что топологический параметр нулевого порядка Φ_0 непосредственно связан с электронодонорностью φ_0 следующими соотношениями:

для ПМК

$$\Phi_0 = \lim_{m \rightarrow \infty} \varphi_0, \quad (6)$$

для ГП

$$\Phi_0 = \lim_{m \rightarrow \infty} \varphi_0 \pm 45^\circ. \quad (7)$$

Знак в формуле (7) зависит от того, в какой форме находится ГП.

Параметр φ_0 характеризует относительное положение граничных уровней, т.е. имеет четкий физический смысл, поэтому его можно определить и экспериментально. Для этого используют, например, линейные отношения между редокс-потенциалами, энергией перехода, потенциалом ионизации — с одной стороны, и вычисленными энергиями МО — с другой.⁵⁴

Параметры φ_0 и Φ_0 оказались удобными для анализа относительной стабильности ЛСС, под которой понимается стабильность π -систем с одной и той же величиной энергетической щели, т.е. поглощающих в одной и той же области спектра.⁴¹ Предполагается, что π -система устойчива, если все связывающие уровни попарно заполнены, а разрыхляющие — вакантны; в этом случае выполняется условие (2). Наиболее стабильными оказываются молекулы со средней электронодонорностью ($\varphi_0 = 45^\circ$), у которых энергетическая щель расположена симметрично относительно уровня Ферми.

Согласно формуле (1), изменение номера ВЗМО на единицу, т.е. переход от одной группы ЛСС к другой, соответствует изменению параметра φ_0 на 90° . Отсюда следует с учетом условия (2), что в рамках модели с эквивалентными связями устойчивой должна быть только одна форма. Действительно, симметричные ПМК, характеризующиеся выравниванием длин связей в ПЦ, существуют, как правило, в одной форме. Исключение составляют незамещенные полиметины или ПМК с альтернантными КГ с граничными значениями параметров φ_0 и Φ_0 , когда возможны две малоустойчивые формы.^{5,7–12} Из соотношения (6) видно, что максимальную относительную устойчивость ПМК обеспечивают КГ со средней электронодонорностью (со значением $\Phi_0 = 45^\circ$).

В случае ГП существенное чередование длин связей в ПЦ приводит к дополнительному увеличению энергетической щели, причем большее смещение претерпевает тот граничный уровень, который расположен ближе к уровню Ферми.⁴¹ Из-за чередования связей соотношение между параметрами φ_0 и Φ_0 (см. формулу (7)) усложняется, и изменение электронодонорности при переходе от одной формы к другой меньше ($\Delta\varphi_0 < 90^\circ$). В результате для полиенов, как правило, устойчивы две формы (см., например, обзор⁶). Наиболее устойчивыми оказываются полиены, содержащие КГ с предельными значениями индекса Φ_0 , равными 0 или 90° . При этом возможны даже три формы полиенов: устойчивая электроноуравненная и малоустойчивые — электроноизбыточная и электронодефицитная.⁴¹

3. Распределение электронной плотности на атомах и связях

а. Атомные заряды

Незамещенные полиметины с закрытой электронной оболочкой заряжены. Величины зарядов на атомах углерода определяются квадратами коэффициентов несвязывающей МО (НСМО). В четных положениях НСМО имеет узлы. На узловых атомах заряды отсутствуют. Величина же заряда в нечетных положениях Δz зависит от числа π -центров в цепи (N), а знак — от формы полиметина

$$\Delta z \simeq \pm \frac{1}{N+1}. \quad (8)$$

Введение КГ сопровождается изменением абсолютных величин зарядов в нечетных положениях и индуцированием зарядов в четных. Для анализа изменения π -электронной плотности q_μ удобно воспользоваться формулами из теории возмущений.⁵⁵

$$q_\mu = q_\mu^0 + \pi_{1,\mu} h, \quad (9)$$

где q_μ^0 — электронная плотность на μ -м атоме в незамещенной ЛСС, $\pi_{1,\mu}$ — атом-атомная поляризуемость, h — величина возмущения на концевом атоме цепи.

Для середины цепи имеем

$$\pi_{1,\mu} \simeq \frac{1}{N+1} \left[\frac{2}{\pi} + (-1)^\mu \right] \text{ при } \mu \rightarrow \frac{N}{2} \text{ или } \frac{N+1}{2}. \quad (10)$$

Из формул (9) и (10) следует, что знак изменения электронной плотности зависит от знака члена $(-1)^\mu$, т.е. от четности положения КГ. Следовательно, влияние КГ в соседних положениях противоположно. Если молекула ПМК содержит две КГ, их влияние синхронно, так как четности любого положения по отношению к обоим концам цепи совпадают.

Согласно правилу «топологической зарядовой стабилизации»,^{56–58} значительное чередование электронной плотности на атомах обуславливает относительно высокую устойчивость нечетных сопряженных систем. Результаты расчетов *ab initio* свидетельствуют, что полиметины стабилизированы преимущественно за счет понижения потенциальной энергии π -электронов, а ароматические системы — за счет их низкой кинетической энергии.^{57, 58}

Расчеты в рамках приближений МОХ, ППП, ППДП/2, МЧПДП/3 показали, что отношение абсолютных величин положительных и отрицательных зарядов на атомах углерода в соседних положениях в ПМК однозначно зависит от топологического индекса Φ_0 (рис. 1).^{12, 59–61}

У незамещенных полиенов, в отличие от полиметинов, в стабильной N -форме плотность π -электронов распределена равномерно на всех атомах углерода, и π -заряды отсутствуют. Введение одной КГ индуцирует чередование положительных и отрицательных зарядов, подобно полиметинам с одной КГ. Однако в случае симметричных ГП суммарное влияние двух КГ отличается от такового у симметричных ПМК, поскольку у полиенов четности любого положения атома углерода в цепи по отношению к каждому из краев противоположны. В результате в середине ПЦ симметричных ГП исчезает альтернирование зарядов.^{60, 61}

Установленные закономерности в распределении зарядов в основном состоянии ПМК и ГП подтверждаются экспериментальными наблюдениями, в частности, за изменением химических сдвигов ^{13}C в спектрах ЯМР при варьировании молекулярной топологии ЛСС.^{5, 59, 62–66}

Изменение π -электронной плотности при переходе в возбужденное состояние Δq_v удается записать в аналитическом виде^{12, 60, 61}

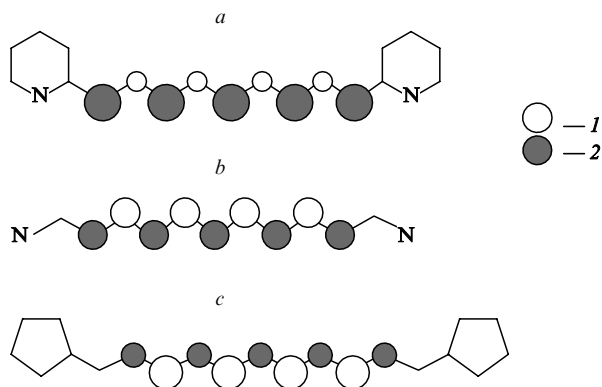


Рис. 1. Заряды на атомах ПЦ в основном состоянии. Заряд: 1 — положительный, 2 — отрицательный. Φ_0 , град: а — 76, б — 45, с — 27.

для ПМК

$$\Delta q_v = a(-1)^{n+v+1} \cos\left(va\frac{\pi}{2}\right) \cos\left[va\left(\frac{\pi}{2} - \Phi_0\right)\right], \quad (11)$$

для ГП

$$\Delta q_v = a(-1)^{n+v} \sin\left(va\frac{\pi}{2}\right) \cos\left[va\left(\frac{\pi}{2} - \Phi_0\right)\right], \quad (12)$$

где $a = 1/(n + L)$, n — число виниленовых групп в ПЦ, v — номер атома, отсчитываемый от середины ПЦ.

Из-за первого множителя изменение заселенностей на соседних атомах противоположно по знаку, что подтверждается расчетами в рамках более строгих приближений.^{56–61}

Анализ формул (8)–(12) и результатов квантово-химических расчетов показывает, что при возбуждении на атомах ПЦ симметричных ПМК происходит перезарядка, т.е. знаки зарядов в основном и возбужденном состояниях противоположны. У симметричных полиенов знаки зарядов при переходе молекулы в возбужденное состояние остаются теми же.

6. Порядки связей

На атомах ПЦ в ПМК π -электронная плотность сильно альтернирована, а в ГП — выравнена. В отношении заселенности связей ситуация противоположная: у полиенов заселенности чередуются, у полиметинов — выравнены.^{1–4}

Расчеты симметричных ПМК все же предсказывают некоторое чередование порядков СС-связей, если топологический индекс Φ_0 (а следовательно, и электронодонорность φ_0) имеет повышенное или пониженное значение; амплитуда чередования минимальна в середине ПЦ и увеличивается к ее краям.^{61, 67} С изменением параметра Φ_0 меняется не только величина заселенностей связей $p_{\mu\nu}$, но и порядок следования связей с большей или меньшей заселенностью. Абсолютная величина $p_{\mu\nu}$ определяется тем, насколько параметр Φ_0 отклоняется от среднего значения, равного 45° .

Неравноценность СС-связей в ПЦ симметричных ПМК подтверждается данными рентгеновской спектроскопии,^{68, 69} а также константами прямого спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР.^{70–72}

Используя аналитические выражения для коэффициентов МО, а соответственно и порядков связей в незамещенных ЛСС,^{55, 73–75} можно вычислить амплитуду[†] чередования порядков связей

$$\Delta_\mu = p_{\mu, \mu+1} - p_{\mu+1, \mu+2}.$$

Анализ показал, что в начале цепи весьма длинных полиметинов и полиенов величина Δ_μ стремится к одному и тому же предельному значению $1/\pi$, однако в средние цепи амплитуда чередования связей у разных типов ЛСС существенно различается

для ПМК

$$\Delta_\mu \simeq \frac{(-1)^{\mu+1}}{(N+1)^2}; \quad (13)$$

для ГП

$$\Delta_\mu \simeq \frac{(-1)^{\mu+1}}{N+1}. \quad (14)$$

Значительное чередование порядков и длин связей в полиенах предсказывают расчеты и в более строгих прибли-

[†] Термином амплитуда обозначена разность двух значений величин для соседних атомов или связей, а также разность величин для двух состояний — основного и возбужденного.

жениях, как полуэмпирических,^{15, 16} так и *ab initio*.¹⁵ В большинстве случаев разность длин соседних связей близка к $0.08 \text{ \AA}$. Степень альтернирования мало изменяется при введении донорных и акцепторных заместителей.^{76–80}

При переходе от одной формы полиенов к другой порядок следования связей с большей и меньшей заселенностью, т.е. знак параметра Δ_μ , меняется на противоположный. В возбужденном состоянии чередование порядков связей уменьшается, хотя у полиенов разность порядков соседних связей все же остается значительно большей, чем у полиметинов. Порядок следования связей с повышенной и пониженной заселенностью противоположен по отношению к основному состоянию.

в. Идеальные электронные состояния

Дене^{1–4} ввел понятия идеального полиметинового и идеального полиенового состояний. В общем случае для ЛСС с произвольными КГ можно указать условия реализации идеальных электронных состояний, используя электронодонорность φ_0 и топологические индексы КГ.^{40, 61} Так, идеальное полиметиновое состояние достигается в симметричных ПМК с КГ, для которых $\Phi_0 = 45^\circ$. В этом случае $\varphi_0 = 45^\circ$ и граничные уровни расположены симметрично относительно уровня Ферми, порядки СС-связей выравнены как в основном, так и в возбужденном состоянии, а заряды максимально альтернированы. При возбуждении идеальных полиметинов изменение электронной плотности максимально, а порядков связей — минимально.

Противоположная картина распределения плотности π -электронов отвечает идеальному состоянию полиенов в симметричных ГП. Граничные уровни также расположены симметрично и $\varphi_0 = 45^\circ$, однако это обеспечивается конечными остатками с $\Phi_0 = 0^\circ$. Заряды на атомах в основном и возбужденном состояниях отсутствуют, зато различие заселенностей соседних связей максимально; максимальным оказывается и изменение порядков связей при возбуждении.

Следовательно, оба идеальных состояния достигаются при $\varphi_0 = 45^\circ$, однако идеальные полиетины содержат КГ с $\Phi_0 = 45^\circ$, а идеальные полиены — КГ с $\Phi_0 = 0^\circ$.

г. Несимметричные линейные сопряженные системы

Нарушение симметрии молекул ЛСС приводит к смещению узлов МО в сторону одной из КГ. Степень асимметрии удобно характеризовать разностью топологических индексов конечных остатков

$$\Delta\Phi_{12} = \Phi_{01} - \Phi_{02},$$

нижними индексами 1 и 2 обозначены номера КГ.

Из расчетов несимметричных ПМК следует, что в середине ПЦ заряды уменьшаются при увеличении параметра $\Delta\Phi_{12}$ (см.⁴⁷). На краях цепи несимметричных ПМК «поведение» зарядов определяется природой близлежащей КГ, а влияние второй КГ убывает обратно пропорционально длине ПЦ.

Порядки связей в несимметричных ПМК зависят от двух главных факторов: разности топологических индексов концевых групп $\Delta\Phi_{12}$; электронодонорности, которая связана с топологическими индексами соотношением

$$\varphi_0 = \frac{\Phi_{01} + \Phi_{02}}{2}.$$

Последний фактор вызывает чередование связей от центра ПЦ к ее краям как и в симметричных полиетинах, пропорциональное абсолютному значению разности $|45^\circ - \varphi_0|$. Максимальное чередование, равномерное по всей ПЦ, достигается, если $\Phi_{01} > 45^\circ$, а $\Phi_{02} < 45^\circ$.

В отличие от полиметинов, нарушение симметрии в ГП сопровождается увеличением чередования зарядов на соседних атомах и уменьшением чередования порядков связей, пропорциональным $\Delta\Phi_{12}$.

Обнаружено, что в возбужденном состоянии амплитуда чередования порядков связей в несимметричных ПМК и ГП существенно меньше, чем в основном.⁴⁷ Отметим, что в растворах на степень альтернирования связей может влиять полярность среды.⁷²

III. Топология полиметинового хромофора

1. Электронные уровни и переходы

Как известно,^{1–13} окраска ЛСС обусловлена интенсивными $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронными переходами. Интенсивность возможных $n \rightarrow \pi^*$ -переходов пренебрежимо мала, поэтому в настоящей работе они рассматриваться не будут.

В незамещенных сопряженных молекулах π -орбитали полностью делокализованы. Если же ЛСС содержат сложные КГ с разбитой π -системой, могут появиться орбитали, локализованные главным образом в концевых остатках. Для удобства предложено называть орбитали, делокализованные по всей молекуле, полиметиновыми МО, а орбитали, локализованные преимущественно в КГ, — локальными или, точнее, квазилокальными МО.^{81–83}

Таким образом, в общем случае в ЛСС возможны два основных типа $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов: переходы между полиметиновыми МО (уровнями), так называемые полиметиновые электронные переходы (ПЭП); переходы с участием локальных уровней, квазилокальные или локальные переходы (ЛЭП).

Полиметиновые и локальные электронные переходы существенно различаются рядом характеристик: величиной дипольного момента, чувствительностью к длине ПЦ и топологии КГ, влиянию заместителей. Как правило, ЛЭП сопровождается значительным внутримолекулярным переносом заряда с одного фрагмента на другой, на котором локализованы участвующие в данном переходе МО.^{39, 82, 83} При этом сильно увеличивается дипольный момент молекулы, поэтому подобные переходы чувствительны к полярности растворителя.^{82–85} Соответствующие полосы поглощения также различаются интенсивностью и формой.⁸¹

Как показывают расчеты, в симметричных ПМК с выравненными связями электронные уровни вблизи уровня Ферми расположены равномерно, а первое возбужденное состояние описывается главным образом одноконфигурацией χ_1 (рис. 2). Если представить функцию p -го возбужденного состояния Ψ_p^* в виде разложения в базис электронных конфигураций χ_i

$$\Psi_p^* = \sum_i T_{ip} \chi_i,$$

то оказывается, что $T_{pp} > 0.9$. Это позволяет использовать часто с достаточной точностью одноконфигурационное приближение.^{5, 7, 12, 47, 61, 67}

Поскольку граничные МО симметричных ЛСС имеют противоположную симметрию, первый переход антисимметричен: $A_1 \rightarrow B_1$, а момент μ_1 направлен вдоль полиметиновой цепи. Следующие два перехода симметричны и описываются суперпозицией конфигураций χ_2 и χ_3 (рис. 2,а); их моменты поляризованы перпендикулярно ПЦ. В приближении длинных ЛСС конфигурации χ_2 и χ_3 имеют одинаковую энергию E_2^0 , равную удвоенной энергии конфигурации χ_1 (рис. 2,б). Взаимодействие конфигураций приводит к двум возбужденным состояниям с энергиями

$$E^+ = E_2^0 + h$$

и

$$E^- = E_2^0 - h,$$

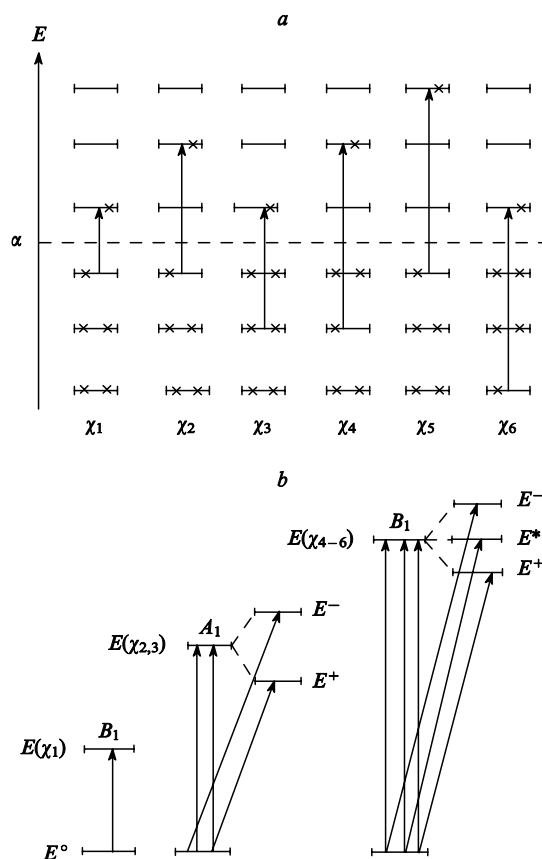


Рис. 2. Электронные уровни, однократно возбужденные конфигурации χ_i (а) и электронные состояния и переходы (б) в полииминах.

где $h = \langle \chi_2 | \hat{H} | \chi_3 \rangle$ — энергия взаимодействия ($\hat{H}$ — гамильтониан).

В случае ПМК величина расщепления h сравнительно невелика, и энергия второго и третьего электронных переходов значительно превышает энергию первого ПЭП (см. рис. 2,б).

У полиенов из-за чередования длин связей расстояние между граничными уровнями увеличивается, в то время как последующие вакантный и заполненный уровни расположены ближе к соответствующему граничному уровню (рис. 3); при достаточном удлинении цепи уровни образуют зоны.^{15, 16, 86, 87} Вследствие этого энергия перехода между граничными уровнями ($A_1 \rightarrow B_1$) у полиенов всегда больше, чем у полиметинов, содержащих даже более короткую ПЦ (см. рис. 3), что и подтверждается экспериментально (например, в работе⁸⁸ приведены многочисленные спектральные данные для ПМК и ГП).

В полиенах энергии конфигураций χ_2 и χ_3 значительно меньше отличаются от энергии конфигурации χ_1 , чем в полииминах (см. рис. 3,а). Если расстояние в зонах сравнительно невелико, а взаимодействие конфигураций значительно, то энергия одного из расщепленных состояний симметрии A_1 может оказаться даже ниже энергии антисимметричного состояния B_1 (см. рис. 3,б).^{15, 16, 89–100} Экспериментально (с помощью двухфотонной спектроскопии) в незамещенных полиенах действительно обнаружено запрещенное по симметрии состояние A_1 как состояние с наиболее низкой энергией.^{15, 93, 101} Заметим, что возбуждение полиенов сопровождается выравниванием связей; это может привести к инверсии возбужденных состояний с разной симметрией. Так, в α, ω -дифенилбутadiене испускание света происходит из состояния B_u , в то время как поглощение соответствует

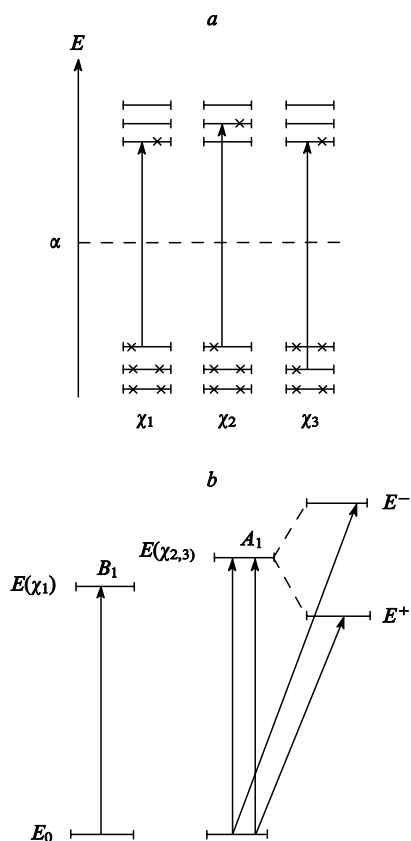


Рис. 3. Электронные уровни, однократно возбужденные конфигурации χ_i (a) и электронные состояния и переходы (b) в полиенах.

переходу в состояние A_g (см.¹⁰²). В более длинных полиенах излучающим является состояние A_g .

Введение КГ и переход от одной формы к другой, как правило, приводят к увеличению расстояния между уровнями в зонах, а следовательно, и к увеличению разности энергий конфигурации χ_1 и высших конфигураций χ_2 и χ_3 . Поэтому в таких полиенах самое низкое возбужденное состояние все же описывается антисимметричной конфигурацией χ_1 ; именно переход $A_1 \rightarrow B_1$, обладающий большим моментом, и обуславливает окраску ГП.

2. Длина полиметиновой цепи

Еще Кениг¹⁰³ экспериментально обнаружил, что удлинение ПЦ симметричных ПМК закономерно смещает максимум полосы поглощения в длинноволновую область. Величина смещения при введении одной виниленовой группы

$$V = \lambda_{n+1} - \lambda_n$$

была названа виниленовым сдвигом. Оказалось, что значение V остается приблизительно постоянным в винилогических рядах ПМК и составляет ~ 100 нм.^{5, 48, 49, 88, 104} Следовательно, виниленовый сдвиг можно рассматривать как аддитивный вклад одной виниленовой группы (топологической единицы ПЦ) в такую интегральную характеристику молекулы как длина волны поглощения λ_n .

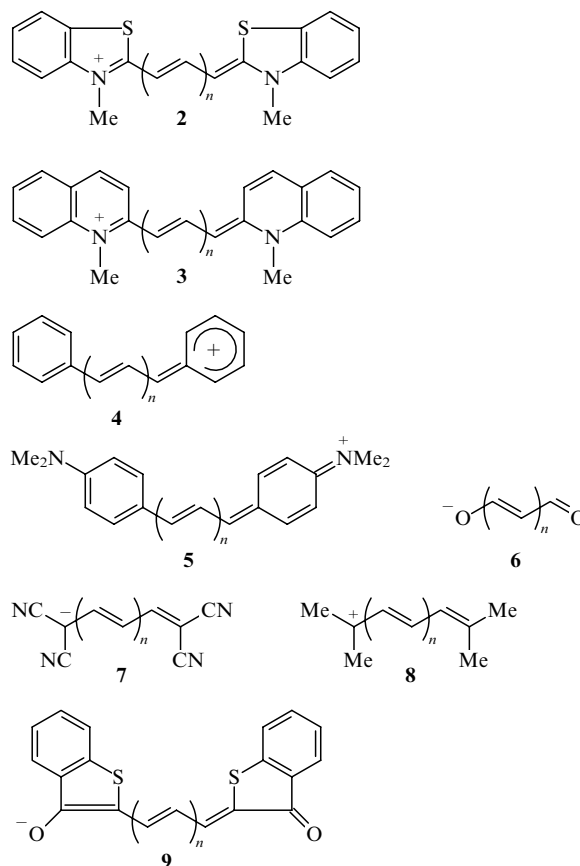
В винилогических рядах ГП и несимметричных ПМК виниленовый сдвиг закономерно уменьшается; такие ряды были названы Брукером сходящимися, в отличие от несходящихся рядов симметричных ПМК с постоянным виниленовым сдвигом.⁴⁸

Аналогичное смещение полос при удлинении ПЦ, естественно, наблюдается и в спектрах флуоресценции. Как показали исследования, значения V в спектрах флуоресценции и поглощения симметричных ПМК практически равны.^{12, 23, 24, 105–107}

Расчеты виниленового сдвига в рамках методов ППП и ППДП/С винилогических рядов ЛСС показывают, что значение параметра V зависит, в первую очередь, от степени выравнивания связей в ПЦ; чередование связей ведет к увеличению энергии ПЭП, пропорциональному числу связей, в результате чего виниленовые сдвиги должны уменьшаться.^{5, 12, 104} Выше было показано, что порядки связей в ПЦ «чувствительны» к электронодонорности, типу и форме ЛСС, симметрии, топологическим индексам КГ. От этих факторов должен зависеть и аддитивный вклад ПЦ в длину волны ПЭП.

а. Винилогические ряды полиметиновых красителей

Так как ПМК характеризуются выравниванием связей, в их спектрах наблюдаются значительные виниленовые сдвиги, мало изменяющиеся при удлинении ПЦ. На рис. 4 представлены спектральные данные для следующих винилогических рядов наиболее известных полиметинов:



Как показали исследования, виниленовый сдвиг несколько изменяется при изменении полярности растворителя.^{85, 108, 109}

В некоторых рядах ПМК первый виниленовый сдвиг отклоняется от средней величины 100 нм из-за взаимодействия между КГ в монометиновых красителях ($n = 0$), которое исчезает при удлинении ПЦ. Так, у хино-2-монометинцианинов **3** ($n = 0$) пространственные затруднения сопровождаются bathochromным эффектом, и $V = 82$ нм, в то время как второй и третий виниленовые сдвиги равны 98 и 100 нм.¹⁰⁴

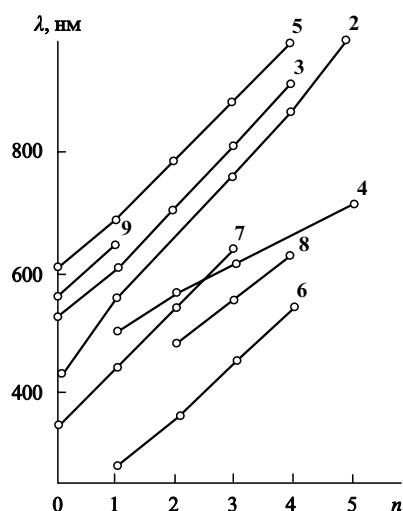


Рис. 4. Зависимость длин волн максимумов полос поглощения $\lambda_{\max}$ ПМК 2–9 от длины ПЦ.

В случае красителей **2** и **9** на величину V влияет резонансное взаимодействие валентно несвязанных атомов серы, причем спектральный эффект зависит от класса соединения: если монометиновый краситель принадлежит классу А (**2**), первый виниловый сдвиг увеличен ($V = 182$ нм); если же первый член ряда принадлежит классу Б (**9**, $n = 0$), параметр V уменьшается и равен 65 нм.¹¹⁰

Анализ показывает, что виниловый сдвиг «чувствителен» к топологии КГ.^{104, 111–113} Если индекс Φ_0 сильно отличается от среднего значения 45° , например, как в ПМК **4** ($\Phi_0 = 0^\circ$), в ПЦ появляется чередование связей от центра к краям и значение параметра V уменьшается до 60 нм.¹⁰⁴

6. Винилогические ряды гетерилполиенов

У полиенов зависимость энергии ПЭП от длины ПЦ и топологического индекса Φ_0 еще сложнее, что обусловлено как значительным чередованием связей, так и возможностью существования нескольких устойчивых форм. Следует также отметить, что полосы поглощения ГП сравнительно широкие, их максимумы плохо разрешены (см., например, работы^{114–117}).

То, что разность длин соседних связей в незамещенных полиенах максимальна, обуславливает очень малые виниловые сдвиги и их постепенное затухание при удлинении ПЦ.^{15, 88, 104} Увеличение Φ_0 при введении КГ сопровождается некоторым увеличением параметра V . Так, для незамещенных полиенов $V = 33–18$ нм при $n = 1–6$, а для сопряженных α, ω -дикетонов ($\Phi_0 = 63^\circ$) $V = 50; 50; 33; 29; 26$ нм при $n = 1–6$.¹¹⁸

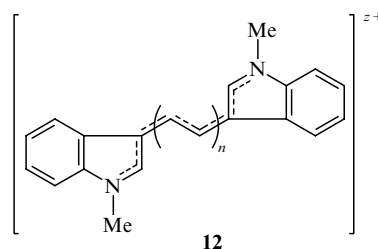
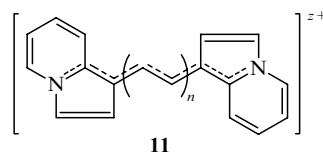
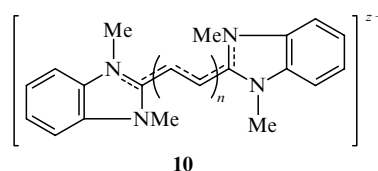
Амплитуда чередования длин связей зависит и от формы полиена, что также должно отражаться на величине винилового сдвига. Так, для электроновывравненной N -формы α, ω -дифенилполиенов $V = 28–17$ нм при $n = 1–6$; для электроноизбыточной $(N+2)$ -формы $V = 50$ и 57 нм при $n = 4, 5, 6$.^{88, 104}

Оказалось, что в случаях, когда возможны две формы ГП, более устойчивая форма как система с большей амплитудой чередования связей имеет более высокую окраску и меньшие виниловые сдвиги; для менее устойчивой формы характерно более глубокое поглощение и несколько большие значения параметра V . В табл. 1 приведены максимумы полос поглощения винилогических рядов полиенов **10–12** с КГ разной электронодонорности, для которых известны две формы.

Таблица 1. Максимумы полос поглощения разных форм полиенов **10–12** (в нм).^{73, 75}

ГП	Φ_0 , град	n	$(N+2)$ -форма, $z = 0$		N -форма, $z = 2+$		$\Delta\lambda^a$
			$\lambda_{\max}$	V	$\lambda_{\max}$	V	
10	76	1	405	—	329	—	76
	76	2	428	23	351	22	77
11	40	1	413	—	459	—	–46
	40	2	430	17	497	39	–67
	40	3	444	14	526	29	–82
	40	4	465	21	554	28	–89
12	27	0	310	—	448	—	–138
	27	1	337	27	486	38	–149
	27	2	359	22	522	36	–163
	27	3	385	26	536	13	–150
	27	4	410	25	575	40	–165
	27	5	423	13	613	38	–190

$$^a \Delta\lambda = \lambda_{\max}[(N+2)\text{-форма}] - \lambda_{\max}[N\text{-форма}].$$

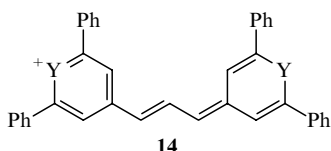
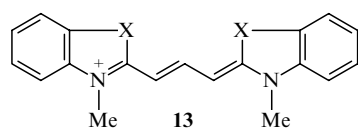


Как видно из данных табл. 1, у полиенов **10** с высокоэлектронодонорными бензимидазольными остатками более высоко окрашены стабильные дикатионы; у полиенов **12** с низкоэлектронодонорными β -индольными ядрами — нейтральные молекулы. При удлинении ПЦ, с ростом числа чередующихся связей, различие между максимумами полос поглощения разных форм увеличивается.

3. Удлинение хромофора за счет концевых групп

Известно, что на энергию ПЭП кроме длины ПЦ в значительной мере влияет топология КГ.^{5, 12, 48, 49, 88, 104, 112, 113} Так, карбоцианины **13** поглощают в области 500–600 нм,⁸⁸ а красители **14** с той же длиной ПЦ — в области 600–800 нм (схема).¹¹⁹

В рамках теории цветности такое влияние КГ удобно рассматривать как эффективное удлинение полиметинового хромофора.¹⁰ Для его количественной оценки предлагались различные эмпирические поправки.^{49, 119–125} Оказалось, что они остаются приблизительно постоянными для всего винилогического ряда. Однако их можно использовать для исследования только новых членов винилогических рядов ЛСС;



Схема

X	$\lambda_{\max}$, нм
CH=CH	607
CMe ₂	545
NMe	496
O	485
S	557

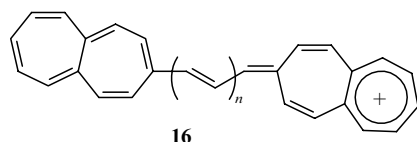
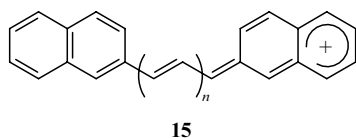
Y	$\lambda_{\max}$, нм
NMe	638
O	676
S	755
Se	795

эмпирические поправки мало пригодны для предсказания энергий переходов еще не синтезированных соединений. Более удобным для теоретического определения влияния КГ на спектральные характеристики ЛСС оказался топологический индекс первого порядка L , введенный в приближении длинных полиметинов.^{42–47} Длина волны ПЭП при этом записывается в виде

$$\lambda_n = V(n + L). \quad (15)$$

Данная формула помогает понять физический смысл параметра L : это эффективная длина КГ, выраженная эквивалентным числом виниленовых групп.

В случае КГ с линейной неразветвленной π -электронной системой эффективная длина L пропорциональна действительным размерам молекулы. Для сложных циклических систем она может быть меньше реальной области делокализации электрона, например, как в красителях **15** ($L = 2.7$) или значительно его превышать, как в красителях **16** ($L = 12$).



Эффективная длина L указывает, сколько виниленовых групп должна содержать модельная ЛСС с выравненными связями, чтобы ее первая полоса поглощения лежала в той же области спектра, что и полоса красителя с данной КГ. Так как индекс L вычисляется по формуле (5), он математически корректно отражает такие топологические факторы КГ, как линейность или разветвленность π -системы; наличие, число, положение и размер циклов, место присоединения ПЦ, положение и характеристики гетероатомов и гетеросвязей.^{12, 42–46}

Концепция эффективной длины КГ оказалась полезной как при интерпретации наблюдаемых закономерностей в спектрах ЛСС, так и для поиска новых соединений с требуемыми спектральными свойствами, в частности красителей, поглощающих в ближней ИК-области. Обеспечить глубокую окраску можно в основном двумя способами: удлинением полиметинового хромофора путем введения в ПЦ новых виниленовых групп и введением КГ с большой эффективной длиной.

Второй путь более перспективен, поскольку красители с длинной открытой цепью неустойчивы, так как увеличивается возможность поворотов вокруг СС-связей, что приводит к резкому падению эффективности сенсibilизации и

квантового выхода флуоресценции. Сочетание обоих подходов — использование длинной ПЦ, жестко закрепленной с помощью полиметиленовых мостиков, и остатков пирилия и его гетероаналогов или бенз[с, d]индолия со сравнительно большой эффективной длиной — позволяет достичь области поглощения 1300–1500 нм.^{5, 23, 24, 113, 126–133}

С помощью параметра L удается проводить систематические теоретические исследования влияния топологии КГ на энергии перехода ЛСС, в частности, влияния замыкания части ПЦ в циклы,^{12, 45, 134} и аннелирования КГ.^{135–138} Во многих случаях удается записать выражения для индексов Φ_0 и L в удобном аналитическом виде.

4. Несимметричные системы

Существенное влияние на электронные переходы оказывает нарушение симметрии ЛСС, причем спектральные эффекты в значительной степени зависят от типа соединения.

Несимметричные ЛСС обычно рассматривают как производные соответствующих симметричных соединений, которые называют материнскими (см., например, работы^{5, 9, 48–50, 139}). При конструировании несимметричных систем одна половина молекулы берется от одного симметричного материнского соединения, вторая — от другого. Если исходные системы, ПМК и ГП, принадлежат к одному классу, получают несимметричную систему того же типа: полиметин или полиен соответственно; при несовпадении классов получают систему противоположного типа. Однако в случае несимметричных ГП возникает неоднозначность из-за того, что полиены имеют устойчивую электронную оболочку по крайней мере в двух формах, различающихся между собой парой π -электронов.

Для количественной оценки степени асимметрии традиционно используются девиации D , которые вычисляются следующим образом:^{9, 48}

$$D = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} - \lambda_a, \quad (16)$$

где λ_1 и λ_2 — максимумы полос соответствующих симметричных материнских систем, λ_a — максимум поглощения несимметричной молекулы.

Киприановым и Пилугиным¹⁴⁰ и независимо Брукером⁴⁸ было замечено, что для полиметиновых красителей $D > 0$, т.е. положение максимума несимметричного красителя λ_a смещено в сторону коротких волн по сравнению со среднеарифметическим из максимумов материнских красителей λ_1 и λ_2 . Объясняется оно тем, что при неравноценных КГ в ПЦ возникает чередование более длинных и укороченных связей.

Энергии переходов и девиации несимметричных ЛСС могут определяться как из спектров поглощения, так и из спектров флуоресценции; различие заключается в строении исходного состояния.

а. Спектры поглощения

Особенности спектров поглощения несимметричных ЛСС определяются особенностями заселенности связей в полиметиновом хромофоре в основном состоянии.

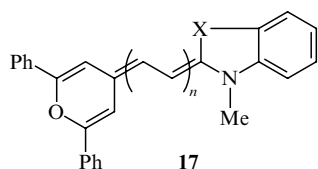
Как было показано выше, в ПЦ несимметричных ПМК чередуются связи с большим и меньшим порядком; амплитуда чередования π -заселенностей соседних связей (порядков связей) пропорциональна разности основностей КГ или разности $\Delta\Phi_{12}$. В соответствии с этим увеличиваются и девиации полос поглощения.^{9, 48–50} Однако в несимметричном хромофоре может возникать дополнительно чередование заселенностей связей от его центра к краям, если электронодонорность ϕ_0 отличается от среднего значения 45° . Поэтому девиации чувствительны не только к разности

топологических индексов $\Delta\Phi_{12}$, но и к параметру φ_0 , который в случае несимметричных ПМК связан с индексами КГ следующим образом:

$$\varphi_0 = \frac{\Phi_{01} + \Phi_{02}}{2}.$$

Максимальными девиации оказываются, если $\Phi_{01} > 45^\circ$, а $\Phi_{02} < 45^\circ$. В этом случае чередование связей вблизи ядер синхронно чередованию связей вдоль цепи, и его амплитуда максимальна при заданной разности $\Delta\Phi_{12}$. Если обе КГ имеют одновременно или повышенную ($\Phi_{01} > 45^\circ$, $\Phi_{02} > 45^\circ$), или пониженную ($\Phi_{01} < 45^\circ$, $\Phi_{02} < 45^\circ$) основность, то чередование связей ослаблено, а девиации у таких ПМК практически отсутствуют (либо незначительны), хотя с увеличением разности $\Delta\Phi_{12}$ они все же несколько растут.^{9, 48, 141, 142}

При нарушении симметрии в полиенах изменение порядков связей противоположно по сравнению с ПМК: связи в несимметричных ГП более выравнены, чем в симметричных материнских соединениях. Поэтому девиации, вычисленные по формуле (16), должны быть отрицательными, что и подтвердилось экспериментальными исследованиями винилогических рядов несимметричных полиенов (17) с одним постоянным ядром и разными остатками.^{143, 144} Спектральные характеристики приведены в табл. 2.



Как видно из приведенных данных, девиации, действительно, отрицательны, т.е. максимум несимметричного полиена смещен в длинноволновую область по сравнению со среднеарифметическим из максимумов соответствующих симметричных материнских ГП. Абсолютная величина D закономерно увеличивается при увеличении топологического индекса Φ_0 варьируемого остатка в ряду индоленин-бензотиазол-2-хинолин.

6. Спектры испускания

Особенности строения возбужденного состояния должны отражаться на энергиях переходов, определяемых из спектров флуоресценции. Как указывалось выше, при возбуждении несимметричных ЛСС порядки связей существенно

Таблица 2. Спектральные характеристики несимметричных полиенов 17.¹⁴⁴

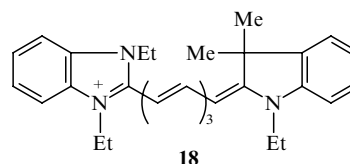
X ^a	Φ_{02} , град	n	$\lambda_{\max}$ нм		D
			$\lambda_{\max}$	V	
CMe ₂	45	0	442	—	—18
		1	472	30	—8.5
		2	495	23	—7.5
S	56	0	454	—	—24.5
		1	483.5	29	—10
		2	506	29.5	—13
CH=CH	55	0	456.5	—	—80.5
		1	495	38.5	—36.5
		2	515.5	20.5	—32.5

^a Значение Φ_{01} для всех рассмотренных полиенов равно 44.

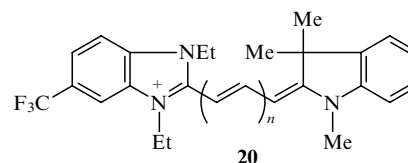
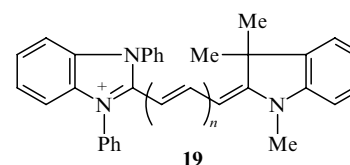
выравниваются. Поэтому спектры испускания менее чувствительны к нарушению симметрии, и для них должна быть справедлива аддитивная формула

$$\lambda_n^{\Pi} = V^{\Pi} \left(n + \frac{L_1 + L_2}{2} \right). \quad (17)$$

Анализ спектров показал, что девиации максимумов флуоресценции на 1–2 порядка меньше, чем девиации максимумов поглощения.^{23, 24, 106, 107} Так, у красителя 18 с довольно длинной ПЦ девиация, вычисленная из спектров поглощения, равна 176 нм, а девиация максимума флуоресценции составляет всего 3 нм.¹⁰⁶



Исследования винилогических рядов несимметричных ПМК 19 и 20



показали, что аддитивным оказывается и вклад ПЦ.^{24, 106, 107, 145–147} Как видно из данных табл. 3, параметр V^{Π} практически равен 100 нм и мало изменяется при удлинении ПЦ, в то время как V значительно меньше и падает при переходе к высшим винилограмм.

Альтернирование связей в полиенах и несимметричных полиметинах ведет к образованию фотоизомеров в возбужденном состоянии, которые могут появляться в спектрах флуоресценции, особенно при измерении с помощью импульсной спектроскопии.^{148–151} Как показывают расчеты,

Таблица 3. Спектральные данные для несимметричных ПМК 19 и 20 (в нм).

Краситель	<i>n</i>	EtOH				CH ₂ Cl ₂			
		$\lambda_{\max}$	<i>V</i>	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$	<i>V</i> ^{fl}	$\lambda_{\max}$	<i>V</i>	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$	<i>V</i> ^{fl}
19		Данные работы ¹⁰⁷							
	1	506	—	553	—	512	—	554	—
	2	580	74	657	104	600	88	659	105
	3	615	35	763	106	662	62	762	103
20		Данные работы ¹⁰⁸							
	1	450	—	517	—	450	—	517	—
	2	497	47	620	103	528	68	622	105
	3	515	18	721	101	560	32	718	96

Примечание. Приняты следующие обозначения: $\lambda_{\max}$ и $\lambda_{\max}^{\Pi}$ — длины волн максимума поглощения и флуоресценции соответственно; V и V^{Π} — виниловый сдвиг полос поглощения и флуоресценции соответственно.

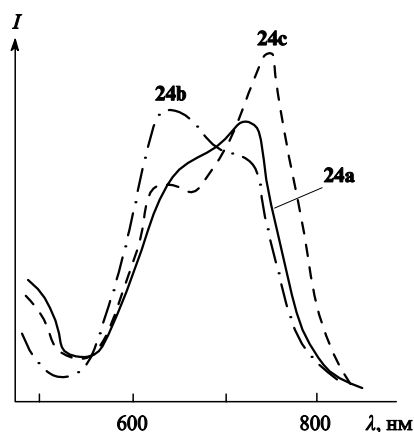


Рис. 5. Спектры поглощения несимметричных трехъядерных красителей 24а–с.

Если эффективные длины ядер мало различаются (для 2-хинолина, бензотиазола, бензимидазола $L = 3.0–3.5$), полоса поглощения имеет один максимум. Введение же остатков со сравнительно большим значением L , таких как пирилий (6.06), тиопирилий (7.26), бенз[с, d]индол (6.50), вызывает расщепление полосы поглощения (рис. 5).

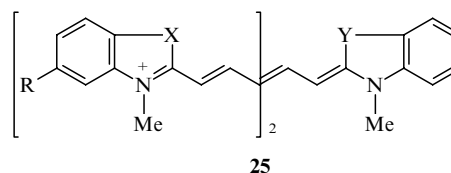
в. Возбужденные состояния

Заселение вырожденного возбужденного состояния симметричных ТПМК должно сопровождаться, согласно правилу Яна–Теллера, значительным изменением геометрии молекулы. Если время жизни возбужденного состояния достаточно большое, одна из ветвей ТПМК выходит из плоскости, и симметрия хромофора понижается. На то, что в возбужденном состоянии одна из ветвей расположена перпендикулярно плоскости остальной части молекулы, указывалось в ряде работ^{156, 157, 165–167}. По-видимому, близкая ситуация реализуется и в несимметричных ТПМК с симметричным разветвлением ПЦ при небольших расщеплениях энергий состояний.

Если ТПМК содержит одно отличное от других ядро, возможны два конформера: один соответствует симметричному двухъядерному красителю с заместителем в мезоположении, второй — мезозамещенному несимметричному красителю. Существенное изменение геометрии при возбуждении приводит также к значительным стоксовым сдвигам $\Delta\nu_C$. В табл. 5 приведены спектрально-люминесцентные данные несимметричных ТПМК 25.

Таблица 5. Спектральные характеристики ТПМК 25.^{162, 168}

Разновидность красителя 25	X	Y	R ¹	R ²	$\lambda_{\max}$, нм	$\lambda_{\max}^n$, нм	$\Delta\nu_C$, см ⁻¹
a	S	S	H	H	632	639	1517
b	CH=CH	S	H	H	666	735	1390
c	S	CH=CH	H	H	636	709	1610
d	CH=CH	CH=CH	H	H	690	759	1318
e	CMe ₂	CMe ₂	H	H	628	698	1616
f	NPh	NPh	CN	CN	605	652	1176
g	CMe ₂	NPh	H	CN	630	654	1464
h	NPh	CMe ₂	CN	H	556	626	2901



Действительно, стоксовы сдвиги увеличены по сравнению с двухъядерными красителями, для которых $\Delta\nu_C$ составляет 400–500 см⁻¹. В случае ТПМК 25с и 25h, у которых КГ сильно различаются основностью (индоленин, бензимидазол), были зарегистрированы два конформера с разными максимумами флуоресценции.^{162, 168}

IV. Изменение строения полиметинового хромофора

На энергию ПЭП, кроме основных топологических факторов, подробно рассмотренных выше, существенно влияют такие изменения строения полиметинового хромофора, как замена метиновых групп гетероатомами, введение заместителей и ацетиленовой/кумуленовой связи, пространственные затруднения, циклизация части ПЦ и др. Их влияние удастся сравнительно корректно интерпретировать в рамках теории возмущений.^{169–174} Результирующие выражения напоминают известное соотношение Гаммета

$$\Delta\lambda_{\max} = \rho\sigma, \quad (20)$$

где $\Delta\lambda_{\max}$ — спектральный эффект возмущения, ρ — изменение электронного строения хромофора при возбуждении, а σ — величина возмущения.

Рассмотрим наиболее важные типы возмущений в строении хромофора.

1. Замена метиновых групп гетероатомами

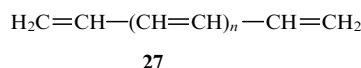
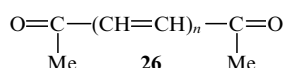
В рамках теории возмущений такое изменение строения моделируется варьированием электроотрицательности μ -го атома, точнее, кулоновского интеграла h_μ . Изменение длины волны ПЭП оказывается пропорциональным изменению электронной плотности ($\Delta\mu$) при возбуждении^{170–172}

$$\Delta\lambda = a\Delta\mu h_\mu, \quad (21)$$

где

$$a = \frac{V(n+L)^2}{\pi}.$$

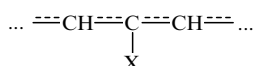
Выше было показано, что ПМК характеризуются значительным изменением атомных заселенностей при электронных переходах, в то время как в хромофоре ГП величины $\Delta\mu$ существенно меньше. В результате у полиенов меньшим оказывается и влияние гетерозамещений на спектры. Так, спектральный эффект замены метиновой группы атомом азота у ПМК может превышать 100–120 нм, особенно для середины ПЦ; с приближением к ядрам смещение максимума падает.^{5, 9, 10, 170–172, 175} У полиенов же наблюдаются значительно меньшие изменения в спектрах.⁸⁸ Кроме того, необходимо учитывать, что у ГП влияние изменения электроотрицательности атома может перекрываться влиянием изменения степени сопряжения для гетеросвязи по сравнению с СС-связью. Например, так происходит в случае α,ω -дикетонов 26 по сравнению с полиенами 27.



<i>n</i>	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм
	26 (см. ¹¹⁸)	27 (см. ¹⁰⁴)
1	228	256
2	278	289
3	328	317
4	351	343
5	380	366
6	406	384

2. Сопряженные заместители

Примером простейшего сопряженного заместителя может служить гетероатом X с неподеленной парой электронов.



X = F, Cl, Br, OR, SR, NR₂ ...

Если расстояние между уровнями заместителя и граничными уровнями полиметинового хромофора значительно больше энергетической щели, формула для смещения максимума $\Delta\lambda$ оказывается похожей на формулу (21). В общем случае с учетом формулы (15) для середины ПЦ можно записать

$$\Delta\lambda = (-1)^{n+\mu+1} \left(\frac{\lambda_{\text{max}}^0}{\pi} \right) \delta_X;$$

$$\delta_X = \frac{C_{vj}^2}{\epsilon_j} \beta_{CX}, \quad (22)$$

где атомы пронумерованы от центра ПЦ, так что для мезоположения $\mu = 0$. Параметр δ_X численно характеризует влияние заместителя: C_{vj} — коэффициент j -й МО заместителя на v -м атоме, связанном с μ -м атомом хромофора, ϵ_j — энергия уровня заместителя, β_{CX} — резонансный интеграл между заместителем X и хромофором.

Качественно формула (22) выражает известное правило Ферстера–Дьюара–Нотта^{172–174} о направлении смещения длинноволновой полосы поглощения в зависимости от природы и места возмущения: введение донорных заместителей ($\delta_X > 0$) или замена метиновых групп более электроотрицательными атомами ($h_\mu > 0$) в мезо- и винилогичных ему положениях (т.е. в положениях с той же четностью, μ — четное) крастелей А приводит к батохромным эффектам; наоборот, введение акцепторных заместителей ($\delta_X < 0$) или гетерозамещение менее электроотрицательными атомами ($h_\mu < 0$) при тех же условиях сопровождается смещением максимума полосы поглощения в коротковолновую область. Для соседних положений, а также при изменении класса (т.е. изменении числа виниленовых групп n в ПЦ), знак эффекта изменяется на противоположный, что подтверждается многочисленными экспериментальными наблюдениями.^{88, 170, 176, 177}

Отметим, что для более строгой количественной оценки необходимо также учитывать индуктивное влияние заместителя. Так, было найдено следующее корреляционное уравнение между частотой поглощения тиакарбодианинов и

константами заместителя резонансного δ_{res} и индуктивного взаимодействий δ_{ind} .^{176 178}

$$\Delta\nu = 67 - 1170(\delta_{\text{ind}} + 5.28\delta_{\text{res}}). \quad (23)$$

3. Правила чувствительности

Поскольку влияние сопряженных заместителей явно зависит от расстояния между взаимодействующими уровнями, спектральные эффекты весьма чувствительны к электронодонорной способности ЛСС. В работе¹⁷⁹ на основании исследования влияния полярных групп в тиазольных и бензотиазольных красителях установлено, что спектральный эффект электронодонорных групп уменьшается по мере увеличения основности красителя, и наоборот, влияние электроноакцепторных заместителей при тех же условиях падает.

Действительно, в высокоэлектронодонорных ПМК, для которых $\Phi_0, \varphi_0 > 45^\circ$, граничные уровни смещены вверх и находятся ближе к вакантному уровню акцепторного заместителя (например, циано- или нитрогруппы). И, наоборот, граничные уровни оказываются удаленными от заполненного уровня донорного заместителя. А поскольку взаимодействие уровней обратно пропорционально расстоянию между ними, то такие красители, при прочих равных условиях, более чувствительны к акцепторным заместителям, а донорные заместители, наоборот, приводят к меньшим смещениям полосы поглощения.

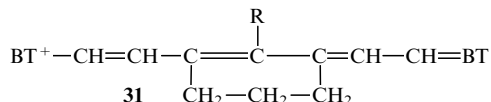
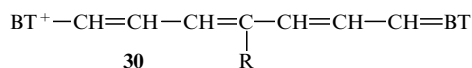
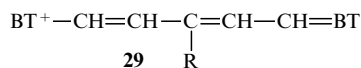
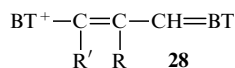
В красителях с пониженной электронодонорной способностью ($\Phi_0, \varphi_0 < 45^\circ$) граничные уровни расположены ближе к уровню донорного заместителя. Поэтому такие красители более чувствительны к подобным заместителям. Акцепторные заместители должны вызывать меньший эффект, поскольку их уровни более удалены от граничных уровней, ответственных за электронный переход. Экспериментальным подтверждением могут служить ПМК, производные бенз[с, d]индола с пониженной электронодонорной способностью:¹⁸⁰ введение донорных групп вызывает большее смещение максимума полосы поглощения, чем введение акцепторной нитрогруппы.

Другое правило касается величины гипсохромных и батохромных эффектов. Анализ энергий переходов и взаимного положения уровней хромофора и заместителей показывает, что к батохромным сдвигам полосы ПЭП приводит взаимодействие уровня заместителя (и акцепторного, и донорного) с тем из граничных уровней, который расположен к нему ближе, а к гипсохромным — заместителя с более удаленным граничным уровнем. Если учесть, что уровни обычно отталкиваются и смещение уровней обратно пропорционально расстоянию между ними, то можно сформулировать следующее правило: при введении сопряженных заместителей в спектрах большими, при прочих равных условиях, должны быть батохромные сдвиги полосы поглощения; различие в величине батохромных и гипсохромных сдвигов тем больше, чем больше энергетическая щель.

Таблица 6. Спектральные данные замещенных в хромофоре ПМК 28–31.

Краситель	R	R ¹	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм
Данные работы ¹⁷⁶				
28	H	H	556	—
	CN	H	610	+ 54
	H	CN	529	— 33
29	H	—	636	—
	CN	—	613	— 23
Данные работы ¹⁸¹				
30	H	—	758	—
	CN	—	810	+ 52
31	H	—	766	—
	CN	—	884	+ 118

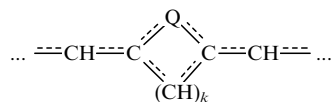
В качестве иллюстрации в табл. 6 приведены спектральные данные цианзамещенных тиацианинов (ВТ — остаток бензтиазола).



В случае гетерозамещения большими по абсолютной величине оказываются гипсохромные сдвиги (по сравнению с bathochromными сдвигами) из-за возникающего чередования связей в хромофоре.^{171, 175}

4. Циклизация части цепи

Рассмотрим фрагмент хромофора, в котором мостик Q может быть простой связью, атомом (O, S) или группой атомов (NR, (CH₂)_m, CH=CH, o-C₆H₄ и т.д.).



Можно предвидеть спектральные эффекты симметричной циклизации.¹⁸² Влияние замыкания простой связью моделируется в рамках теории возмущений увеличением резонансного интеграла от нуля до некоторой величины. Спектральные эффекты могут оказываться весьма значительными (порядка 100–200 нм).^{10, 182}

Образование циклов с помощью мостиков напоминает введение сопряженных заместителей, с той только разницей, что вместо одной связи образуются две. Однако именно в увеличении числа образующихся связей между взаимодействующими системами (хромофора и мостика) состоит принципиальное отличие циклизации.

Общая формула изменения энергии МО при циклизации имеет вид

$$\varepsilon_i = \sum_j \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \left(\sum_\mu \sum_\nu C_{i\mu} C_{j\nu} \beta_{\mu\nu} \right)^2, \quad (24)$$

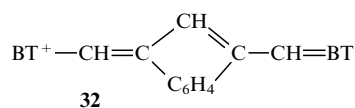
где ε_i и $C_{i\mu}$ — соответственно энергия и коэффициенты МО хромофора, ε_j — энергия, а $C_{j\nu}$ — коэффициенты МО мостика Q, $\beta_{\mu\nu}$ — резонансные интегралы образующихся при циклизации связей.

Анализ формулы (24) показывает, что эффект циклизации отличается от суммы влияния двух сопряженных заместителей на величину, включающую произведение коэффициентов четырех атомов μ, μ', ν, ν' , участвующих в образовании двух связей хромофора с мостиком: $2C_{i\mu}C_{i\mu'}C_{j\nu}C_{j\nu'}$. Таким образом, явно учитываются знаки коэффициентов МО, а не только заселенности орбиталей на атомах, определяемые квадратами коэффициентов, как в случае заместителей. В зависимости от того, совпадают или нет знаки коэффициентов, эффект циклизации может либо значительно превышать суммарный эффект заместителей, либо практически отсутствовать, что подтверждается экспериментально на примере

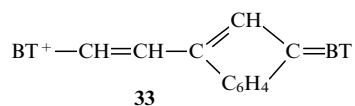
циклизации o-фениленовым,^{183–186} виниленовым,^{187, 188} полиметиленовым^{64, 126, 181, 187, 188} мостиками.

Полифенилены и полифениленвинилены могут рассматриваться как полиены с виниленовыми мостиками.¹⁸⁹ Такое изменение топологии ПЦ ведет к увеличению энергетической щели. Подобная циклизация с помощью атомов серы сопровождается смещением зон уровней.^{190, 191} При этом локальные уровни заместителей оказываются между зонами, и электронный переход сопровождается переносом электрона через цепь сопряжения. Это явление находит широкое применение в молекулярной электронике.^{191–193}

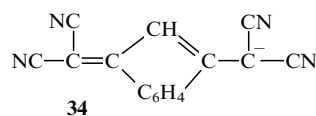
Для спектральных эффектов циклизации справедливо сформулированное выше правило о большей абсолютной величине bathochromных сдвигов полосы поглощения. В качестве иллюстрации ниже приведены формулы тиацианинов¹⁸⁴ (32, 33) и малоцианинов¹⁸³ (34, 35) с o-фениленовым мостиком в ПЦ, подчиняющихся этому правилу.



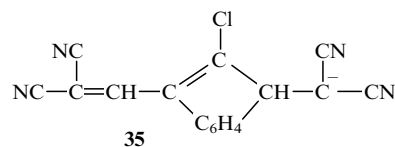
$$\lambda_{\text{max}} = 755, \Delta\lambda = +100 \text{ нм}$$



$$\lambda_{\text{max}} = 615, \Delta\lambda = -40 \text{ нм}$$



$$\lambda_{\text{max}} = 630, \Delta\lambda = +290 \text{ нм}$$



$$\lambda_{\text{max}} = 534, \Delta\lambda = -30 \text{ нм}$$

5. Изменение резонансного взаимодействия

Изменение сопряжения происходит при пространственных затруднениях, при введении ацетиленовых/кумуленовых связей и гетеросвязей, например, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{P}=\text{P}-$ и др. Такие возмущения удобно моделировать варьированием резонансного интеграла $\delta\beta_{\mu\nu}$. Изменение энергий МО ($\delta\varepsilon_i$) и длины волны ПЭП ($\delta\lambda$) запишется в виде^{10, 12, 170, 171}

$$\delta\varepsilon_i = 2 \sum_{\mu\nu} C_{i\mu} C_{i\nu} \delta\beta_{\mu\nu}, \quad (25)$$

$$\Delta\lambda = -b \sum_{\mu\nu} \Delta_{\mu\nu} \delta\beta_{\mu\nu}, \quad (26)$$

где $b = 2(V/\pi)(n + L)^2$, а $\Delta_{\mu\nu} = \rho_{\mu\nu}^* - \rho_{\mu\nu}^0$ — изменение порядка варьируемой связи при возбуждении.

Поскольку в полиметинах узлы граничных МО находятся вблизи атомов, а в полиенах — вблизи середины связей, то влияние изменения резонансного взаимодействия между соседними атомами ($\nu = \mu \pm 1$) в ПМК должны быть существенно меньше, чем в ГП.

Спектральные эффекты, возникающие в ПМК при пространственных затруднениях и введении ацетиленовой связи,

Таблица 7. Спектральные данные для ГП 36 (в нм).^{115–117}

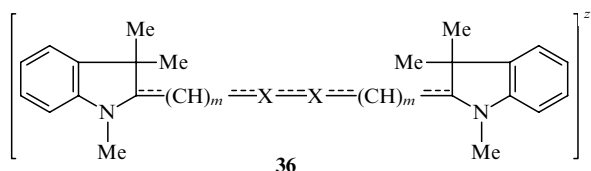
m	X	(N + 2)-форма, z = 0			N-форма, z = +2		
		класс	$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$	класс	$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$
1	CH	A	410	—	B	450	—
1	N	A	464	+54	B	382	–68
2	CH	B	435	—	A	454	—
2	N	B	387	–48	A	492	+38

подробно исследованы в работах^{5,9,171,194–198}. Установлено, что смещение максимума поглощения зависит от основности КГ (особенно сильно при возмущениях на концах ПЦ). Однако в середине цепи полиметинов со средней электронодонорной способностью знак эффекта определяется только природой возмущения.^{171,194}

Принципиально отличается изменение спектров ГП. Анализ формул (25) и (26) и знаков граничных МО позволяет сформулировать следующее правило: увеличение резонансного взаимодействия по формально двойной связи ПЦ в ГП сопровождается гипсохромным, а по формально одинарной — батохромным смещением полосы поглощения; уменьшение резонансного взаимодействия по формально двойной связи ведет к батохромным, а уменьшение взаимодействия по одинарной связи — к гипсохромным сдвигам максимума.

Лучшим экспериментальным подтверждением могут служить спектральные данные для ацетиленов и кумуленов. Введение дополнительных π -связей, перпендикулярных основной π -системе в данных соединениях, приводит к изменению длины СС-связей, при этом электроотрицательность атомов изменяется незначительно: у ацетиленов наблюдаются гипсохромные сдвиги, у кумуленов — батохромные.⁸⁸

Если в ПЦ симметричных полиенов замещается только центральная связь, знак эффекта зависит от класса соединения. В качестве иллюстрации в табл. 7 приведены данные для индополиенов (36), длинноволновая полоса которых надежно интерпретируется как полиметиновая.



Как видно из приведенных данных, знак эффекта изменяется всякий раз при изменении класса ГП любым способом: или изменением длины цепи, или изменением номера ВЗМО, в согласии со сформулированным выше правилом.

V. Системы с несколькими полиметиновыми хромофорами

В ряде случаев ЛСС могут содержать несколько π -систем. Кроме того, часто для более наглядной интерпретации наблюдаемых спектров удобно разбить общий хромофор на составляющие, которые отвечают за отдельные полосы. Однако спектры молекул с несколькими хромофорами или агрегатов молекул с одним хромофором отличаются от спектров исходных систем из-за так называемого взаимодействия хромофоров.^{199,200} Теоретическая интерпретация этого явления приведена в работе²⁰¹ в рамках диполь-дипольного приближения. Было показано, что взаимодействие хромофоров приводит к раздвижению максимумов поглощения по сравнению с положением соответствующих максимумов в материнских хромофорах. Природу раздвижения можно

объяснить на модели, использованной автором работы²⁰² для анализа возбужденных состояний молекулярных кристаллов.

Если система содержит два хромофора с энергиями переходов E_a и E_b ($E_a < E_b$), и энергия взаимодействия H_{ab} между ними невелика, то энергии двух новых переходов E_- и E_+ определяются следующим образом:

$$E_- \simeq E_a - \frac{H_{ab}}{E_a - E_b},$$

$$E_+ \simeq E_b + \frac{H_{ab}}{E_a - E_b}. \quad (27)$$

Из этих формул видно, что взаимодействие должно приводить к раздвижению максимумов полос поглощения, причем эффект тем больше, чем ближе находятся максимумы. Если энергии материнских хромофоров совпадают, формулы несколько изменяются

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left(E_0 \pm \sqrt{E_0^2 + 4H_{ab}^2} \right). \quad (28)$$

При этом нельзя сказать, какая из полос принадлежит возбуждению одного хромофора, а какая — другого. Общим полосам соответствует возбуждение обоих хромофоров, но в одном переходе хромофоры возбуждаются в одинаковых фазах, в другом — в противоположных.

В дипольном приближении энергия взаимодействия хромофоров H_{ab} вычисляется через моменты переходов материнских хромофоров M_a и M_b

$$H_{ab} = \frac{e^2}{R^3} [(M_a M_b) \mathbf{R}_{ab}^2 - 2(M_a \mathbf{R}_{ab})(M_b \mathbf{R}_{ab})], \quad (29)$$

где R — длина вектора $\mathbf{R}_{ab}$, направленного от хромофора a к хромофору b .

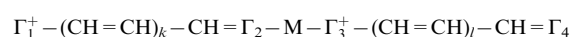
При линейном расположении двух хромофоров более интенсивным оказывается длинноволновый переход, а при параллельном — коротковолновый. Если диполи ориентированы произвольно (с углом ϑ между ними), отношение интенсивностей длинноволнового I_- и коротковолнового I_+ переходов составляет

$$\frac{I_-}{I_+} = \operatorname{tg}^2 \frac{\vartheta}{2}. \quad (30)$$

Такое приближение дает хорошие результаты, если расстояние между хромофорами превышает их собственные размеры.^{200,201,203}

1. Бискрасители

Самыми простыми и удобными для анализа системами, в которых четко проявляются два ПЭП в видимой и близкой ИК-областях спектра, являются широко исследованные бискрасители.



37

Здесь M — связывающий мостик, который может быть как сопряженным, так и несопряженным. В спектрах бискрасителей симметричного строения ($\Gamma_1 = \Gamma_4$, $\Gamma_2 = \Gamma_3$, $k = l$) полоса поглощения, соответствующая материнскому ПМК, расщепляется на две. Расстояние между расщепленными полосами и отношение их интенсивностей зависят от степени сопряжения, расстояния и угла между хромофорами.^{200,203–206}

Экспериментальное исследование цианиновых красителей, связанных несопряженным полиметиленовым мостиком $-(\text{CH}_2)_m-$ показало, что при увеличении числа метиле-

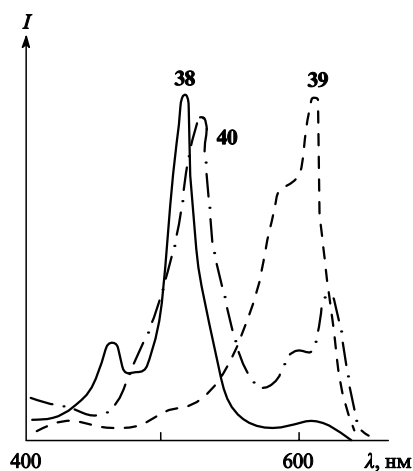
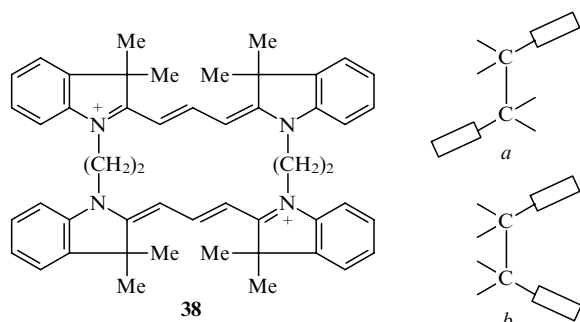


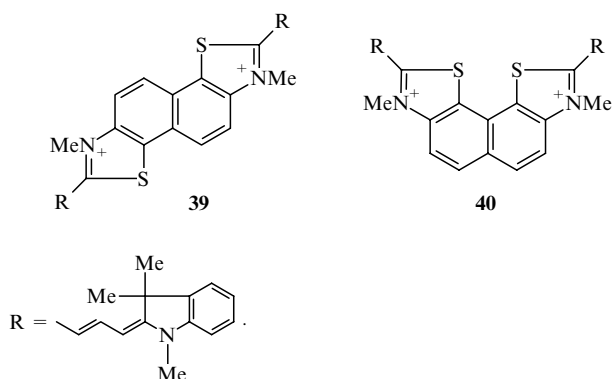
Рис. 6. Спектры поглощения бискрасителей 38–40.

новых групп расстояние между первым и вторым максимумами уменьшается.²⁰⁷ Если несопряженные хромофоры расположены строго параллельно, как в бискрасителях 38, то длинноволновый переход запрещен по симметрии ($I_{-} = 0$) и вся интенсивность сосредоточена в коротковолновой полосе (рис. 6).²⁰⁸



Отметим, что авторы работы²⁰⁸ приписали наблюдаемый спектр конформации *a* красителя 38, в которой отсутствует какое-либо перекрытие π -орбиталей, а следовательно, и их взаимодействие. В действительности спектр соответствует конформации *b*, с двугранным углом между π -системами хромофоров $\sim 40^\circ$ и минимальным расстоянием между π -центрами обоих хромофоров $\sim 2.5 \text{ \AA}$, достаточным для эффективного взаимодействия π -систем.

Взаимодействие хромофоров более существенно в бискрасителях с сопряженными мостиками,^{209–212} например, в соединениях 39 и 40.



При линейном расположении хромофоров в ПМК 39 практически вся интенсивность сосредоточена в длинновол-

новой полосе (см. рис. 6). В случае красителя 40 с фиксированным острым углом между хромофорами наблюдаются две полосы, однако более интенсивной, согласно формуле (30), является полоса в области коротких волн.^{211, 212}

2. Агрегация полиметиновых красителей

Опубликовано много работ, посвященных структуре и применению молекулярных агрегатов ПМК.^{213–217}

Явление агрегации красителей открыто Шейбе²¹⁸ и Джелли²¹⁹. Было обнаружено, что ПМК образуют молекулярные агрегаты как в растворах, так и на поверхности определенных кристаллов. Исследования показали, что в агрегатах связь молекул красителя осуществляется за счет невалентного резонансного взаимодействия. В зависимости от условия и строения молекул красители могут образовывать два основных типа агрегатов (*J* и *H*), четко различающихся спектральными свойствами. Максимумы полос поглощения *J*-агрегатов (*J*-полосы) смещены bathochромно, а максимумы полос поглощения *H*-агрегатов (*H*-полосы) гипсохромно по отношению к максимумам полос изолированных молекул (*M*-полос).

Установлено, что *J*- и *H*-агрегаты различаются величиной угла между длинной осью хромофора и осью молекулярного агрегата.^{218, 220, 221} В соответствии с теорией взаимодействия хромофоров, различная ориентация молекул в соответствующих агрегатах приводит к тому, что в спектрах *J*-агрегатов наблюдаются высокоинтенсивные и очень узкие длинноволновые полосы, в отличие от спектров *H*-агрегатов.

Следует отметить, что природа растворителя, тип поверхности иона кристалла, а также некоторые другие факторы могут существенно влиять на агрегацию красителей.^{17, 213–215}

VI. Концевые группы как локальные хромофоры

Если ЛСС содержат в качестве КГ сложные сопряженные остатки, обладающие собственным глубоким поглощением, в спектре кроме полосы, соответствующей полиметиновому хромофору, появляются полосы, обусловленные переходами с орбиталей, локализованных преимущественно в концевых ядрах; поэтому КГ условно можно рассматривать как локальные хромофоры.

В орбитальном приближении наиболее простой тип локальных переходов описывается с помощью локального уровня и одного из полиметиновых уровней, делокализованных по всей молекуле ЛСС (рис. 7, *a–d*). В результате ЛЭП и ПЭП должны сильно взаимодействовать. В зависимости от

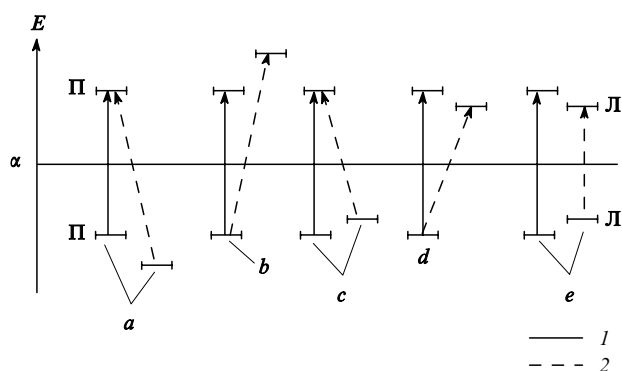
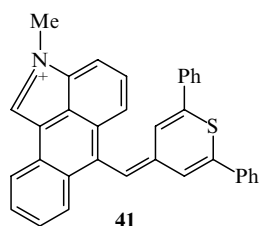


Рис. 7. Положение полиметиновых (П) и локальных (Л) уровней в ЛСС с локальными хромофорами (*a–d*) и в бискрасителях (*e*). 1 — ПЭП, 2 — ЛЭП.

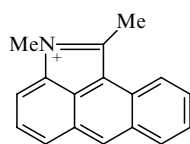
того, какой переход, ПЭП или ЛЭП, имеет меньшую энергию, и определяется, какая полоса обусловлена полиметиновым хромофором.

1. Локальные переходы в полиметиновых красителях

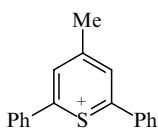
В случае типичных ПМК делокализованные полиметиновые уровни обычно расположены ближе к уровню Ферми, чем локальный уровень (см. рис. 7, *a, b*), первый переход имеет полиметиновый характер, а второй локализован в основном в КГ. Соединениями с таким расположением уровней являются несимметричные цианины, производные тиазолопиримидиния,^{222–224} тиазолопиримидиния,^{225–227} 2,6-дифенилпиридия и его гетероаналоги^{228, 229}. Если оба остатка имеют сравнительно глубокое собственное поглощение, например как в красителе **41**, то локальными хромофорами можно считать оба ядра.²³⁰



$\lambda_{\max} = 784, 500, 384 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 543 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$

Расчеты показали, что первый переход делокализован по всей молекуле, во втором принимают участие преимущественно атомы остатка пирролоантрацена, в третьем — тиапирилевого ядра.

Удлинение ПЦ мало влияет на локализованные уровни, однако полиметиновый уровень закономерно приближается к уровню Ферми. Поэтому полоса, соответствующая ЛЭП, претерпевает батохромное смещение, как и полоса, соответствующая ПЭП, но величина смещения меньше виниленового сдвига полиметиновой полосы.^{81, 222–227, 231}

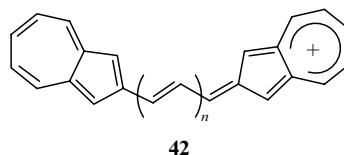
Симметричные ПМК содержат два идентичных локальных хромофора. Если они не взаимодействуют, например как в α, ω -ди(1-азуленил)полиметинах, второй экспериментально наблюдаемой полосе отвечают два практически вырожденных ЛЭП.⁸¹ Если же локальные хромофоры взаимодействуют, происходит расщепление полос, что наблюдалось в случае симметричных цианиновых красителей, производных тиазолопиримидиния.²³¹

2. Инверсия локальных и полиметиновых электронных переходов

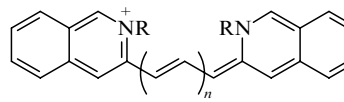
Если локальные уровни оказываются ближе к уровню Ферми, чем полиметиновые (см. рис. 7, *c, d*), то более низкую энергию имеет локальный переход, т.е. происходит инверсия переходов. Для инверсии ПЭП и ЛЭП необходимы следующие условия: наличие близлежащего к уровню Ферми локального уровня у КГ (обычно это бывает, если исходный гетероцикл глубоко окрашен); сравнительно большое расстояние между полиметиновыми уровнями; смещение полиметиновых уровней в сторону локального уровня (это происходит, если ПМК содержат либо сильноосновные,

либо низкоосновные ядра, т.е. когда индекс Φ_0 принимает значения, близкие к предельным: 0 или 90°).

Такие условия реализуются, например, в α, ω -ди(2-азуленил)полиметинах **42** ($\Phi_0 = 0^\circ$) или **43** с остатками изохинолина ($\Phi_0 = 80^\circ$).



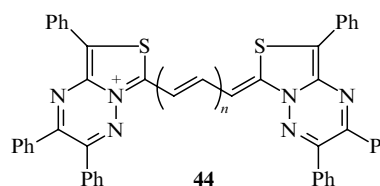
42



43

Анализ показал, что два первых перехода локализованы в основном на атомах концевой группы (хотя в нем участвуют и атомы в нечетных положениях), которую условно можно рассматривать как сопряженный заместитель локального хромофора. Эти переходы характеризуются меньшими виниленовыми сдвигами, чем третий переход, локализованный в полиметиновом хромофоре.⁸¹ Увеличение числа виниленовых групп ведет к закономерному сближению полиметиновых уровней, в то время как положение локального уровня изменяется мало. Следовательно, удлинение цепи может сопровождаться изменением природы переходов.⁸¹

Экспериментально инверсия ПЭП и ЛЭП наблюдалась в триазолтриазиновых красителях (**44**).²²⁴



44

Как видно из рис. 8, форма коротковолновой полосы близка к форме длинноволновых полос типичных ПМК, соответствующих ПЭП. Очевидно, что длинноволновая полоса красителей **44** соответствует локальному переходу в остатках триазолтриазиния.

3. Локальные переходы в гетерилполиенах

Изменение типа ЛСС, переход от ПМК к ГП, сравнительно мало влияет на положение локальных уровней, однако существенно сказывается на положении полиметиновых

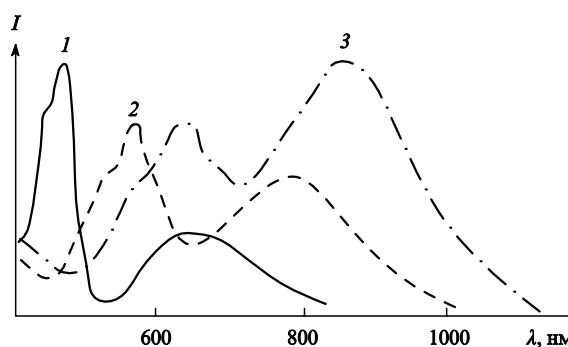
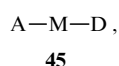


Рис. 8. Спектры поглощения ПМК **44**.
 n : 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2.

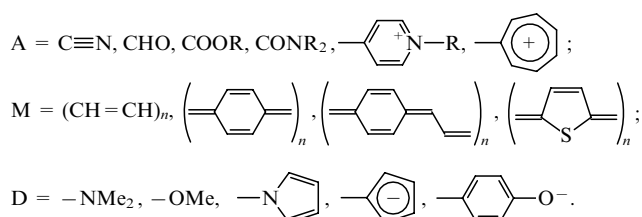
уровней. Во-первых, происходит их смещение из-за дополнительного π -уровня приблизительно на половину щели: вверх — у восстановленной формы, вниз — у окисленной, согласно формуле (7). Во-вторых, расстояние между верхним занятым и нижним вакантным полиметиновыми уровнями, а значит, и энергия ПЭП, дополнительно увеличивается из-за сильного чередования связей в ПЦ. В результате инверсия электронных переходов в ГП более вероятна, чем в ПМК с теми же КГ, особенно при небольшом числе виниленовых групп в цепи. С удлинением полиметинового хромофора его уровни приближаются к уровню Ферми, однако значительно медленнее, чем полиметиновые уровни в ПМК. Так как для полиенов $\varphi_0 = \Phi_0 \pm 45^\circ$, максимальное смещение полиметиновых уровней достигается, если КГ обладает средней электронодонорной способностью ($\Phi_0 = 45^\circ$), в отличие от ПМК. В качестве примера могут служить α,ω -ди(1-азуленил)полиены или их изомеры с ПЦ по другим положениям. В спектрах этих соединений в видимой и близкой ИК-областях наблюдаются две типичные полосы поглощения: широкая длинноволновая и более узкая коротковолновая.^{232, 233} Расчеты показывают, что два первых перехода вызваны возбуждениями в локальных азуленовых хромофорах, а третий — делокализован по всей молекуле полиена.⁸¹ Удлинение цепи на одну виниленовую группу практически не изменяет энергии первого и второго переходов, а следствием дальнейшего введения виниленовых групп может быть даже отрицательный виниленовый сдвиг (-8 нм). Вероятно, это связано с ослаблением взаимодействия между локальными хромофорами. Виниленовый сдвиг третьего (полиметинового перехода) составляет 30–35 нм — типичный интервал значений для ПЭП в полиенах.

4. Локальные переходы в несимметричных донорно-акцепторных полиенах

Особый интерес представляет случай, когда локальными оказываются оба граничных уровня (рис. 7,е), причем локализованные в разных КГ, например как в донорно-акцепторных полиенах с общей формулой



где



В таких системах возбуждение светом сопровождается значительным внутримолекулярным переносом заряда, так называемым фотоиндуцированным переносом заряда.^{234–237} В первом приближении энергия электронного перехода между локализованными ВЗМО и НВМО определяется разностью потенциала ионизации донорной группы P_D и сродства к электрону акцептора E_A ^{39, 238–240}

$$E = P_D - E_A + C, \quad (31)$$

где C — поправка на кулоновское и резонансное взаимодействие электронов.

Локализация обоих граничных МО приводит к тому, что переходы с переносом заряда имеют, как правило, низкую интенсивность. В то же время дипольный момент молекулы в возбужденном состоянии значительно возрастает, и в результате несимметричные донорно-акцепторные системы

обладают высокой поляризуемостью. Это свойство обуславливает их широкое применение в нелинейной оптике.^{33–37, 189–193}

Из-за значительного изменения дипольного момента подобные локальные переходы очень чувствительны к полярности растворителя.^{236–238, 241, 242} Понижение энергии переходов с переносом заряда может происходить в результате вращения в возбужденном состоянии фрагментов молекулы с нарушением сопряжения, например диметиламиногруппы. При этом в сильнополярных растворителях может наблюдаться флуоресценция с аномально большим Stokes'овым сдвигом и низким квантовым выходом.^{39, 236–238}

Таким образом, локальные переходы могут существенно влиять на спектры ЛСС, изменяя даже природу длинноволновой полосы, обычно определяющей окраску соединения.

Литература

1. S.Daehne. *Science*, **199**, 1163 (1978)
2. S.Daehne. *Wiss. Z. Techn. Univ. Dresd.*, **29**, 101 (1980)
3. S.Daehne, K.Hoffmann. In *Progress in Physical Organic Chemistry*. (Ed. R.W.Taft). Wiley, New York, 1990
4. S.Daehne. *Chimia*, **45**, 288 (1991)
5. N.Tyutyulkov, J.Fabian, A.Melhorn, F.Dietz, A.Tadger. *Polymethine Dyes. Structure and Properties*. St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, 1991
6. S.Huenig, H.Berneth. *Top. Curr. Chem.*, **92**, 1 (1980)
7. J.Fabian, H.Hartmann. *Light Absorption of Organic Colorants*. Springer, Berlin, 1980
8. Б.Т.Степанов. *Введение в химию и технологию органических красителей*. Химия, Москва, 1984
9. А.И.Кирипанов. *Строение и цвет цианиновых красителей*. Наукова думка, Киев, 1979
10. Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский. *Успехи научн. фотографии*, **22**, 55 (1984)
11. J.Griffiths. *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Academic Press, London, 1976
12. А.Д.Качковский. *Строение и цвет полиметиновых красителей*. Наукова думка, Киев, 1989
13. В кн. *Теория фотографического процесса*. (Под ред. А.А.Кортушанского, В.Н.Синцова). Химия, Ленинград, 1980. С.193
14. Z.Zhu. *Dyes Pigm.*, **27**, 77 (1995)
15. В.Е.Кохлер. *Chem. Rev.*, **93**, 41 (1993)
16. G.Orlandi, F.Zerbetto, M.Z.Zgierski. *Chem. Rev.*, **91**, 867 (1991)
17. Б.И.Шапиро. *Успехи химии*, **63**, 263 (1994)
18. J.Siegel, D.Fassler, M.Fridrich. *J. Photogr. Sci.*, **35**, 73 (1987)
19. S.Daehne. *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, **104**, 311 (1992)
20. M.Maeda. *Laser Dyes Properties of Organic Compounds for Laser Dyes*. Academic Press, New York, 1984
21. *Dye Laser Principle with Applications*. (Eds F.J.Duarte, L.W.Hillmann). Academic Press, New York, 1990
22. В.И.Малышев. *Успехи науч. фотографии*, **22**, 177 (1984)
23. А.А.Ищенко. *Успехи химии*, **60**, 1708 (1991)
24. А.А.Ищенко. *Квантовая электроника*, **21**, 513 (1994)
25. J.C.Bevington. *Radical Polymerisation*. Wiley, New York, 1966
26. G.Oster, N.-L.Yang. *Chem. Rev.*, **68**, 125 (1968)
27. S.Chatterjee, P.Gootschalk, P.D.Davis, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2326 (1988)
28. B.M.Monroe, G.C.Wend. *Chem. Rev.*, **93**, 435 (1993)
29. К.-Y.Law. *Chem. Rev.*, **93**, 449 (1993)
30. J.Guay, A.Diaz, R.Wu, J.M.Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1869 (1993)
31. J.V.Casper, V.Ramamurthy, D.R.Carbin. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 600 (1991)
32. F.Garnier, G.Horowitz, X.Peng, D.Fichou. *Adv. Mater.*, **2**, 592 (1990)
33. J.M.Andre, J.Delhalle. *Chem. Rev.*, **91**, 843 (1991)
34. Y.Sugiyama, Y.Suzuki, Z.Mitamura, T.Nishiyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 687 (1993)
35. D.M.Burland, R.D.Miller, C.A.Walsh. *Chem. Rev.*, **94**, 31 (1994)
36. D.R.Kanis, M.A.Ratter, T.J.Marks. *Chem. Rev.*, **94**, 195 (1994)

37. J.L.Bredas, C.Adant, P.Tackx, A.Persoons, B.M.Pierce. *Chem. Rev.*, **94**, 243 (1994)
38. D.Valeur. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy. Probe Design and Chemical Sensing. Vol.4.* (Ed. J.R.Lacowicz). Plenum, New York, 1994. P.21
39. W.Rettig, R.Lapouyade. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy. Probe Design and Chemical Sensing. Vol.4.* (Ed. J.R.Lacowicz). Plenum, New York, 1994. P.109
40. A.D.Kachkovski, G.G.Dyadyusha, M.L.Dekhtyar. *Dyes Pigm.*, **15**, 191 (1991)
41. A.D.Kachkovski, M.L.Dekhtyar. *Dyes Pigm.*, **22**, 83 (1993)
42. Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский. *Укр. хим. журн.*, **41**, 1176 (1975)
43. Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский. *Укр. хим. журн.*, **44**, 948 (1978)
44. Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский. *Теорет. эксперим. химия*, **15**, 152 (1979)
45. G.G.Dyadyusha, A.D.Kachkovski. *J. Inf. Rec. Mater.*, **13**, 95 (1985)
46. M.L.Dekhtyar. *Dyes Pigm.*, **28**, 261 (1995)
47. Г.Г.Дядюша, И.В.Репях, А.Д.Качковский. *Теорет. эксперим. химия*, **22**, 347 (1986)
48. L.G.S.Brooker. *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 275 (1942)
49. J.R.Platt. *J. Chem. Phys.*, **25**, 80 (1956)
50. А.Я.Ильченко. *Укр. хим. журн.*, **42**, 162 (1976)
51. Г.Г.Дядюша, М.Н.Ушомирский. *Теорет. эксперим. химия*, **21**, 268 (1985)
52. Г.Г.Дядюша, М.Н.Ушомирский. *Теорет. эксперим. химия*, **22**, 137 (1986)
53. Г.Г.Дядюша, М.Н.Ушомирский. *Журн. структ. химии*, **28**, 17 (1987)
54. A.D.Kachkovski, B.I.Shapiro, Yu.L.Bricks, L.G.Kurkina. *J. Inf. Rec. Mater.*, **20**, 569 (1993)
55. M.G.S.Dewar, R.C.Dogerty. *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum, New York, 1975
56. B.M.Gimark. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1979 (1983)
57. J.Aihara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2268 (1987)
58. N.Ichikawa, J.Aihara, S.Daehne. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2798 (1989)
59. Г.Г.Дядюша, И.В.Репях, А.Д.Качковский. *Теорет. эксперим. химия*, **20**, 398 (1984)
60. А.Д.Качковский, М.Л.Дехтярь. *Теорет. эксперим. химия*, **28**, 313 (1992)
61. A.D.Kachkovski, M.L.Dekhtyar. *Dyes Pigm.*, **30**, 43 (1995)
62. R.Radeglia, E.Gey, K.-D.Nolte, S.Daehne. *J. Prakt. Chem.*, **312**, 866 (1970)
63. R.Radeglia, G.Engelhardt, E.Lippmaa. *Org. Magn. Reson.*, **4**, 571 (1972)
64. Ю.Л.Сломинский, С.В.Попов, И.В.Репях, Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский, М.Й.Поволоцкий. *Теорет. эксперим. химия*, **23**, 687 (1987)
65. M.M.Maricq, J.S.Waugh, A.G.MacDiarmid. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7729 (1978)
66. K.Knoll, S.A.Krouse, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4424 (1988)
67. Г.Г.Дядюша, И.В.Репях, А.Д.Качковский. *Теорет. эксперим. химия*, **21**, 138 (1985)
68. B.Zeimer, S.Kulpe. *J. Prakt. Chem.*, **317**, 199 (1975)
69. S.Daehne, K.Kamiya, J.Tanaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2328 (1992)
70. Th.Steiger, R.Radeglia. *J. Prakt. Chem.*, **326**, 145 (1984)
71. R.Radeglia, R.Wolff, B.Bornowski, S.Daehne. *J. Prakt. Chem.*, **323**, 125 (1981)
72. R.Radeglia, Th.Steiger. *J. Prakt. Chem.*, **333**, 505 (1991)
73. Г.Г.Дядюша, И.В.Репях. *Теорет. эксперим. химия*, **24**, 129 (1988)
74. J.Fabian, H.Hartmann. *Theor. Chim. Acta*, **36**, 351 (1975)
75. J.Fabian, H.Hartmann. *J. Mol. Struct.*, **27**, 67 (1975)
76. S.R.Marder, J.W.Perry, B.G.Tiemann, Ch.B.Gorman, S.Gilmokr, Sh.L.Biddle, G.Bourhill. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2524 (1993)
77. S.R.Marder, C.B.Gorman, B.G.Tiemann, L.-T.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3006 (1993)
78. S.M.Risser, D.N.Beratan, S.R.Marder. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7719 (1993)
79. G.Bourhill, J.-L.Bredas, L.T.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2619 (1994)
80. F.Mayers, S.R.Marder, B.M.Pierce, J.-L.Bredas. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10703 (1994)
81. A.D.Kachkovski. *Dyes Pigm.*, **24**, 171 (1994)
82. J.Fabian, R.Zahradnic. *Angew. Chem.*, **101**, 693 (1988)
83. I.Baraldi, A.Carnewali, F.Momicchoioli, G.Ponterini. *Spectrochim. Acta, Part A*, **19**, 471 (1993)
84. K.Bhattacharyya, M.Chowdhury. *Chem. Rev.*, **93**, 507 (1993)
85. Ch.Reichardt. *Chem. Rev.*, **94**, 2319 (1994)
86. И.А.Мисуркин, А.А.Овчинников. *Успехи химии*, **56**, 1835 (1977)
87. B.S.Hudson, B.E.Kohler. *Synth. Met.*, **9**, 241 (1984)
88. S.Huenig. In *Optische Anregung Organischer Systeme. II. Intern. Farbensymp.* Chemie, Weinheim, 1966. P.184
89. B.S.Hudson, B.E.Kohler. *J. Chem. Phys.*, **59**, 4984 (1973)
90. J.Chizek, J.Paldus, I.Hubach. *Int. J. Quantum. Chem.*, **8**, 951 (1984)
91. K.Schulten, I.Ohmine, V.Karplus. *J. Chem. Phys.*, **64**, 4422 (1976)
92. B.Dick, G.Hohlneieder. *Theor. Chim. Acta*, **53**, 221 (1979)
93. U.Dinur, B.Honig, K.Schulten. *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 493 (1980)
94. Z.G.Soons, L.R.Ducasse. *J. Chem. Phys.*, **78**, 4092 (1983)
95. R.J.Cave, E.R.Davidson. *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 190 (1986)
96. B.E.Kohler. *J. Chem. Phys.*, **93**, 5838 (1990)
97. B.E.Kohler, C.W.Spangler, C.Westerfield. *J. Chem. Phys.*, **94**, 908 (1991)
98. D.Birnbaum, B.E.Kohler, C.W.Spangler. *J. Chem. Phys.*, **94**, 1684 (1991)
99. J.Saltiel, D.F.Sears, J.Y.P.Sun, J.O.Choi. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3604 (1992)
100. W.Rettig, B.Strehmel, W.Majenz. *Chem. Phys.*, **173**, 525 (1993)
101. H.L.B.Fang, R.J.Thrash, G.E.Leroi. *J. Chem. Phys.*, **67**, 3389 (1977)
102. G.Rulliere, A.Declémy, Ph.Kottis, L.Ducasse. In *Molecules in Physics, Chemistry, and Biology. Vol.2.* (Ed. J.Maruan). Kluwer Academic, Dordrecht, 1988. P.346
103. W.Koenig. *J. Prakt. Chem.*, **112**, 1 (1925)
104. J.Fabian, R.Zahradnik. *Wiss. Z. Thechn. Univ. Dresd.*, **26**, 315 (1977)
105. В.А.Мостовников, А.Н.Рубинов, М.А.Альперович. *Журн. прикл. спектроскопии*, **20**, 42 (1974)
106. Г.Г.Дядюша, М.А.Альперович, А.Д.Качковский, В.С.Тюрин. *Укр. хим. журн.*, **51**, 298 (1985)
107. М.В.Бондар, Н.А.Деревянко, Г.Г.Дядюша, А.А.Ищенко. *Квантовая электроника*, **11**, 462 (1984)
108. М.А.Кудинова, Н.А.Деревянко, Г.Г.Дядюша. *Химия гетероцикл. соединений*, 898 (1980)
109. А.И.Толмачев, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко. *Химия гетероцикл. соединений*, 1178 (1982)
110. А.И.Толмачев, N.N.Romanov, K.V.Fedotov, A.D.Kachkovski. *Dyes. Pigm.*, **9**, 443 (1988)
111. G.G.Dyadyusha, A.D.Kachkovski, M.L.Dekhtyar. *J. Mol. Struct.*, **217**, 195 (1990)
112. R.C.Benson, H.A.Kues. *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 379 (1977)
113. J.Fabian, H.Nakazumi, M.Matsuoka. *Chem. Rev.*, **92**, 1197 (1992)
114. S.Huenig, F.Linhardt. *Ann. Chem.*, 2116 (1975)
115. S.Huenig, D.Schevtzow, H.Schlaf, H.Puetter. *Ann. Chem.*, 1436 (1974)
116. S.Huenig, F.Linhardt. *Ann. Chem.*, 317 (1976)
117. S.Huenig, H.C.Steinmetzer. *Ann. Chem.*, 1060 (1976)
118. N.Tyutyulkov, J.Petkov, O.E.Polansky, J.Fabian. *Theor. Chim. Acta*, **36**, 1 (1975)
119. A.D.Kachkovski, M.A.Kudinova, B.I.Shapiro, N.A.Derevjanko, L.G.Kurkina, A.I.Tolmachev. *Dyes Pigm.*, **5**, 295 (1984)
120. H.Kuhn. *J. Chem. Phys.*, **17**, 1198 (1949)
121. K.Fukui, G.Nagata, T.Yonesawa. *J. Chem. Phys.*, **21**, 186 (1953)
122. S.Basu. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1270 (1954)
123. G.Araki, S.Husinaga. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1141 (1954)
124. S.Daehne, R.Radeglia. *Tetrahedron*, **27**, 3673 (1971)
125. R.Lemke. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **78**, 66 (1974)
126. А.И.Толмачев, Ю.Л.Сломинский, М.А.Кудинова. *Успехи науч. фотографии*, **22**, 13 (1984)
127. А.И.Толмачев, Н.А.Деревянко, М.А.Кудинова. *Химия гетероцикл. соединений*, 617 (1975)
128. М.А.Кудинова, Н.А.Деревянко, Г.Г.Дядюша. *Химия гетероцикл. соединений*, 898 (1980)
129. G.G.Dyadyusha, M.L.Dekhtyar, Yu.L.Briks, N.N.Romanov. *Dyes Pigm.*, **17**, 29 (1991)

130. N.I.Gadjev, T.G.Deligeorgiev, K.H.Drexhage. *Dyes Pigm.*, **17**, 153 (1991)
131. J.Griffits, Z.Li. *Dyes Pigm.*, **21**, 205 (1993)
132. J.Zhang, Z.Zhu. *Dyes Pigm.*, **27**, 263 (1995)
133. J.Zhang, W.Luo, Z.Zhu. *Dyes Pigm.*, **28**, 1 (1995)
134. A.D.Kachkovski, M.L.Dekhtyar. *Match.*, **32**, 127 (1995)
135. Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский. *Теорет. эксперим. химия*, **16**, 615 (1980)
136. Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский. *Теорет. эксперим. химия*, **26**, 142 (1990)
137. G.G.Dyadyusha, A.D.Kachkovski, M.L.Dekhtyar. *Dyes Pigm.*, **12**, 219 (1990)
138. G.G.Dyadyusha, A.D.Kachkovski, M.L.Dekhtyar. *Dyes Pigm.*, **16**, 173 (1991)
139. Г.Г.Дядюша. *Укр. хим. журн.*, **31**, 1171 (1965)
140. А.И.Киприанов, Г.Т.Пилогин. *Уч. зап. Харьк. ун-та*, **10**, 91 (1937)
141. Г.Г.Дядюша, А.А.Ищенко, Н.А.Деревянко. *Укр. хим. журн.*, **46**, 1186 (1980)
142. L.J.S.Drooker, R.H.Sprague, H.W.Cressman. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1889 (1945)
143. Ю.А.Нестеренко, А.И.Толмачев, А.Д.Качковский. *Укр. хим. журн.*, **54**, 883 (1988)
144. Ю.Л.Брикс, Ю.А.Нестеренко, А.И.Толмачев, А.Д.Качковский. *Химия гетероцикл. соединений*, 252 (1990)
145. O.Li, B.-X.Peng. *Dyes Pigm.*, **27**, 153 (1995)
146. K.Shoffel, F.Dietz, T.Krossner. *Chem. Phys. Lett.*, **172**, 187 (1990)
147. A.A.Ishchenko, N.A.Derevyanko, V.A.Svidro. *Dyes Pigm.*, **19**, 169 (1992)
148. U.Massacato, F.Momicchioli. *Chem. Rev.*, **91**, 1679 (1991)
149. T.Arai, K.Tokumaru. *Chem. Rev.*, **93**, 23 (1993)
150. A.S.Taticolov, N.Derevyanko, A.Ishchenko, I.Baraldo, M.Caselli, F.Momocchooli, G.Ponterini. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 763 (1995)
151. D.H.Waldeck. *Chem. Rev.*, **91**, 415 (1991)
152. K.Kikuchi, T.Oshiyama, O.Tabanashi, K.Tokumaru. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2267 (1992)
153. А.Н.Тарновский, Т.Н.Разумова, Е.П.Щелкина, Т.В.Веселова. *Оптика и спектроскопия*, **74**, 1071 (1993)
154. F.D.Devis, D.M.Bassani, R.A.Caldwell, D.J.Unett. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10477 (1994)
155. W.Grahn. *Tetrahedron*, **32**, 1931 (1976)
156. R.Steiger, J.F.Reber. *Photogr. Sci. Eng.*, **25**, 127 (1981)
157. Chr.Reinhardt. *Stud. Org. Chem.*, **31**, 3 (1987)
158. S.Ito, N.Morita, A.Asao. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1409 (1995)
159. R.C.Kerber, C.-M.Hsu. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3239 (1973)
160. M.Horner, S.Huenig. *Angew. Chem.*, **89**, 424 (1977)
161. Ю.Л.Брикс, А.Д.Качковский, А.И.Толмачев. *Укр. хим. журн.*, **51**, 994 (1985)
162. Yu.L.Bricks, A.A.Ishchenko, A.D.Kachkovski, A.I.Tolmachev. *Dyes Pigm.*, **8**, 353 (1987)
163. А.А.Ищенко, Н.А.Деревянко, В.М.Зубаровский. *Теорет. эксперим. химия*, **20**, 443 (1984)
164. Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский, Ю.Л.Брикс. *Укр. хим. журн.*, **57**, 1152 (1991)
165. Chr.Reinhardt, W.Normann. *Chem. Ber.*, **105**, 1815 (1972)
166. R.Allmann, W.Grahn, J.Knecht. *Chem. Ber.*, **118**, 1295 (1985)
167. D.F.Duxbury. *Chem. Rev.*, **93**, 381 (1993)
168. Ю.Л.Брикс, А.Д.Качковский, М.Н.Ушомирский, А.И.Толмачев. *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 28 (1986)
169. C.A.Coulson. *Proc. R. Soc., London, A Math. Phys. Sci.*, **195**, 128 (1948)
170. H.Hartmann. *J. Signal AM*, **7**, 101 (1979)
171. Г.Г.Дядюша. *Укр. хим. журн.*, **31**, 1171 (1965)
172. M.J.S.Dewar. *J. Chem. Soc.*, 2329 (1950)
173. Th.Foerster. *Z. Phys. Chem.*, **B48**, 12 (1940)
174. E.V.Knott. *J. Chem. Soc.*, 1024 (1951)
175. Г.Г.Дядюша, Т.М.Вербовская, А.И.Киприанов. *Укр. хим. журн.*, **32**, 357 (1966)
176. Л.М.Ягупольский, Э.Б.Лифшиц, А.Я.Ильченко, В.И.Троицкая. *Успехи науч. фотографии*, **22**, 44 (1984)
177. R.Gray, D.Walton, J.Bickerton. *Dyes Pigm.*, **30**, 321 (1996)
178. А.Я.Ильченко, Э.Б.Лифшиц, Л.М.Ягупольский. *Укр. хим. журн.*, **44**, 942 (1978)
179. Е.Д.Сыч. *Укр. хим. журн.*, **25**, 767 (1959)
180. Ф.А.Михайленко, Н.П.Василенко, А.Д.Качковский, Ю.И.Рожинский. *Журн. орг. химии*, **18**, 435 (1982)
181. Yu.L.Slominski, B.I.Shapiro, A.D.Kachkovski, L.G.Kurkina, I.D.Radchenko, A.I.Tolmachev. *J. Inf. Rec. Mater.*, **16**, 23 (1988)
182. Г.Г.Дядюша. *Укр. хим. журн.*, **30**, 1186 (1964)
183. Ю.Л.Сломинский, С.В.Попов, Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский, А.И.Толмачев. *Журн. орг. химии*, **21**, 1950 (1985)
184. G.E.Ficken, J.D.Kendall. *Chimia*, **15**, 110 (1961)
185. J.Fabian. *J. Prakt. Chem.*, **320**, 361 (1978)
186. S.Daehne, A.Graovac, O.E.Polanski. *J. Mol. Struct.*, **151**, 61 (1987)
187. Ю.Л.Сломинский, Н.И.Ефименко, А.Д.Качковский, Л.Г.Куркина, А.И.Толмачев. *Укр. хим. журн.*, **52**, 301 (1986)
188. Yu.L.Slominski, A.D.Kachkovski, S.V.Popov, L.A.Nechitailo, N.V.Ignatiev. *Dyes Pigm.*, **15**, 247 (1991)
189. M.Hay, F.L.Klavetter. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7112 (1995)
190. K.Takabashi, T.Suzuki. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5483 (1989)
191. F.Garnier, A.Yassar, R.Hajaoni, G.Horowitz, F.Deloffre, B.Servet, S.Ries, P.Alnot. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8716 (1993)
192. H.Waldeck, D.Beratau. *Science*, **261**, 576 (1993)
193. M.Tour, R.Wu, J.S.Schum. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7065 (1991)
194. Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский. *Укр. хим. журн.*, **44**, 1069 (1978)
195. И.Киприанов, Г.Г.Дядюша, Ф.А.Михайленко. *Успехи химии*, **35**, 823 (1966)
196. С.Мее. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4712 (1974)
197. S.Nakatsuji, K.Nakashima, S.Akiyama, N.Nakazumi. *Dyes Pigm.*, **24**, 37 (1994)
198. J.Okubo, T.Shimazaki, S.Sato, H.Shinozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1405 (1994)
199. А.И.Киприанов, И.Л.Мушкало. *Журн. орг. химии*, **1**, 744 (1965)
200. А.И.Киприанов. *Успехи химии*, **40**, 1283 (1971)
201. А.И.Киприанов, Г.Г.Дядюша. *Укр. хим. журн.*, **35**, 608 (1969)
202. А.С.Давыдов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **18**, 200 (1948)
203. Ф.А.Михайленко, А.М.Колесников. *Успехи химии*, **56**, 466 (1987)
204. L.G.S.Brooker, L.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 67 (1937)
205. А.И.Киприанов, В.Ю.Буряк, П.В.Тарасенко. *Укр. хим. журн.*, **39**, 793 (1973)
206. А.И.Киприанов, В.Ю.Буряк. *Журн. орг. химии*, **9**, 1253 (1973)
207. И.Л.Мушкало, Ю.А.Согуляев. *Журн. орг. химии*, **23**, 2212 (1987)
208. I.L.Mushkalo, G.G.Dyadyusha, L.S.Turova, M.Yu.Kornilov. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2977 (1980)
209. А.И.Киприанов, Т.М.Вербовская, И.Л.Мушкало. *Журн. орг. химии*, **3**, 2036 (1967)
210. Ф.А.Михайленко, А.Н.Богуславская. *Химия гетероцикл. соединений*, 137 (1971)
211. Г.Г.Дядюша, А.Д.Качковский, А.М.Колесников, А.П.Кучеров. *Теорет. эксперим. химия*, **22**, 426 (1986)
212. G.G.Dyadyusha, A.M.Kolesnikov, A.D.Kachkovski. *Dyes Pigm.*, **10**, 111 (1989)
213. D.I.Smith. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 309 (1974)
214. W.West, V.H.Carroll. In *The Theory of the Photographic Process*. (Eds C.E.K.Mees, T.H.James), MacMillan, London, 1969
215. F.Dietz. *J. Signal AM*, **1**, 237 (1973)
216. В.И.Южаков. *Успехи химии*, **61**, 1114 (1992)
217. M.Lidrum, A.Glismann, J.Moll, S.Daehne. *Chem. Phys.*, **178**, 423 (1993)
218. G.Scheibe. *Angew. Chem.*, **49**, 563 (1936)
219. E.Jelly. *Nature (London)*, **139**, 1009 (1936)
220. G.Scheibe, I.Kandler. *Naturwissenschaften*, **26**, 412 (1938)
221. G.S.Levinson, W.T.Simpson, W.Cutis. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4314 (1957)
222. А.Д.Качковский, Ю.П.Ковтун, Н.Н.Романов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1693 (1986)
223. Ю.П.Ковтун, А.Д.Качковский, Н.Н.Романов. *Химия гетероцикл. соединений*, 418 (1988)
224. Ю.П.Ковтун, А.Д.Качковский, Н.Н.Романов. *Химия гетероцикл. соединений*, 985 (1988)
225. Е.К.Микитенко, А.Д.Качковский, Н.Н.Романов. *Химия гетероцикл. соединений*, 636 (1982)
226. А.Д.Качковский, Е.К.Микитенко, Н.Н.Романов. *Химия гетероцикл. соединений*, 639 (1982)

227. G.G.Dyadyusha, A.I.Tolmachev, N.N.Romanov, E.K.Mikitenko, A.D.Kachkovski. *Dyes Pigm.*, **4**, 179 (1983)
228. И.И.Бойко, Т.Н.Бойко, А.И.Толмачев, И.М.Гаврилюк, А.Д.Качковский. *Укр. хим. журн.*, **53**, 412 (1987)
229. A.D.Kachkovski, V.A.Kudinova, N.A.Derevjanko, A.I.Tolmachev. *Dyes Pigm.*, **20**, 569 (1993)
230. Ю.Л.Брикс, А.Д.Качковский, Н.Н.Романов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1413 (1990)
231. Ю.П.Ковтун, Н.Н.Романов. *Химия гетероцикл. соединений*, 498 (1985)
232. S.Hunig, B.Ort. *Ann. Chem.*, 1905 (1984)
233. S.Hunig, B.Ort. *Ann. Chem.*, 1936 (1984)
234. J.Fabian. *J. Prakt. Chem.*, **322**, 1 (1980)
235. J.Fabian, A.Zimmer. *J. Prakt. Chem.*, **321**, 499 (1979)
236. W.Rettig. *Angew. Chem.*, **98**, 969 (1986)
237. W.Rettig. *Top. Curr. Chem.*, **169**, 253 (1994)
238. Z.R.Grabowski, R.Rotkiewicz, A.Siemiarczuk, D.J.Cowley, W.Bauman. *Nouv. J. Chim.*, **3**, 443 (1979)
239. K.Rotkiewicz, W.Rettig. *J. Lumin.*, **54**, 221 (1992)
240. G.Shopt, W.Rettig, J.Bendig. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **84**, 33 (1994)
241. S.Fery-Forgues, M.T.Le Bris, J.-C.Mialocq, J.Pouget, W.Rettig, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **96**, 701 (1992)
242. P.Dumon, G.Jonusauskas, F.Dupuy, Ph.Pee, C.Rulliere, J.-F.Letard, R.Lapouyade. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10391 (1994)

THE NATURE OF ELECTRON TRANSITIONS IN LINEAR CONJUGATED SYSTEMS

A.D.Kachkovskii

*Institute of Organic Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences
5, Ul.Murmanskaya, 252660 Kiev, Ukraine, Fax +0038(044)552-8308*

The current state of studies on the relationship between electron transitions and the molecular topology of linear conjugated systems (polymethine dyes and α,ω -disubstituted polyenes) is surveyed. The influence of the evenness of the number of methine groups in the polymethine chain, filling of the electron shell, symmetry of the molecule and topology of the terminal groups on the electronic structure of polymethines and polyenes is considered. The spectral effects following the changes in the structure of the chromophore and the nature of the first and higher transitions in linear conjugated compounds containing several chromophores are discussed. Localisation of the transitions in the fragments of molecules and the conditions for inversion of the polymethine and local electron transitions in polyenes and polymethines are considered.

Bibliography — 242 references.

Received 30th July 1996