

Мероцианиновые красители: синтез, строение, свойства, применение

А.В.Кулинич, А.А.Ищенко

Институт органической химии Национальной академии наук Украины
02094 Киев, ул. Мурманская, 5, Украина, факс +38(044)573–2643

Обобщены основные подходы к синтезу мероцианиновых красителей. Проанализировано изменение свойств красителей в зависимости от их химического строения, природы растворителя и типа агрегации. Рассмотрены основные методы исследования электронного строения мероцианинов. Особое внимание уделено проблеме полиен-полиметиновых электронных переходов. Представлены области применения мероцианинов в современных исследованиях, включая создание новых материалов и технологий (нелинейная оптика, фотовольтаика, голография и др.).

Библиография — 407 ссылок.

Оглавление

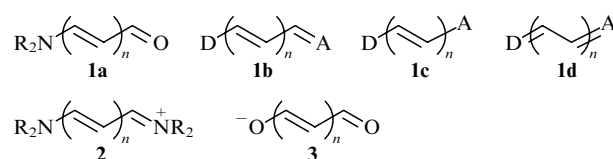
I. Введение	151
II. Синтез мероцианиновых красителей	152
III. Строение и спектрально-флуоресцентные свойства мероцианиновых красителей	156
IV. Практическое применение мероцианиновых красителей	165
V. Заключение	169

I. Введение

Мероцианины относятся к классу полиметиновых красителей, которые уже более ста лет привлекают внимание исследователей. Первые работы в этой области были связаны с замечательной способностью полиметинов сенсibilизировать фотографические эмульсии галогенидов серебра в широком спектральном диапазоне.^{1–4} Развитие науки во второй половине XX в., в частности открытие лазеров, значительно расширило сферу их применения.^{5–13} Мероцианины относятся к группе так называемых функциональных красителей,^{14,15} поскольку область их применения определяется не только цветом, но и целым рядом других важных свойств.

В классическом представлении^{1,5} к мероцианинам относятся стрептоцианины **1a** и их аналоги, в которых как атом азота, так и карбонильная группа (или иная акцепторная

группа с кратной связью углерод–гетероатом, например нитрильная) могут быть частью гетероциклической системы. В структуре их хромофора, как и в ионных цианинах, можно выделить два терминальных гетероатома и полиметиновую цепь (ПЦ).⁷ Таким образом, мероцианины можно рассматривать как гибрид двух симметричных красителей, катионного (**2**) и анионного (**3**) с одинаковой длиной ПЦ. Хромофор мероцианинов, в отличие от соответствующих ионных красителей **2** (заряд хромофора +1) и **3** (заряд –1), электронейтрален.



Возможности модифицирования химического строения терминальных групп мероцианинов существенно шире, и структура **1a** не охватывает многих соединений мероцианинового типа, которые содержат неклассические донорный и(или) акцепторный фрагменты. Поэтому самым общим определением термина «мероцианин» является «донорно-акцепторно замещенный полиен»^{7,16} (структура **1b**, где D и A — электронодонорная и электроноакцепторная группы соответственно). Однако, используя это определение, следует помнить, что, в отличие от обычных полиенов, хромофор мероцианинов содержит нечетное число атомов углерода в сопряженной π-системе, это и придает данной группе соединений свойства красителей. Часто мероцианины пред-

А.В.Кулинич. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОХ НАН Украины. Телефон: +38(044)499–4607, e-mail: andrii.kulinich@gmail.com

Область научных интересов: синтез, строение и свойства полиметиновых красителей.

А.А.Ищенко. Доктор химических наук, заведующий отделом того же института. Телефон: +38(044)499–4604, e-mail: alexish@i.com.ua

Область научных интересов: электронное строение и фотоника органических красителей, светочувствительные материалы.

Дата поступления 7 октября 2008 г.

ставляют в виде структур **1c** и **1d**, которые отличаются от **1b** включением в состав акцепторной или донорной терминальной группы соседнего атома углерода ПЦ. Удобство использования структур **1c** и **1d** связано с тем, что у большинства мероцианинов в «открытом» фрагменте их ПЦ (соединяющем терминальные гетеро- и карбоциклические остатки) насчитывается четное количество метиновых групп.¹ И до сих пор сохраняется предложенная в классическом обзоре¹ классификация этих красителей на нуль-, ди-, тетра- и гексаметинмероцианины.

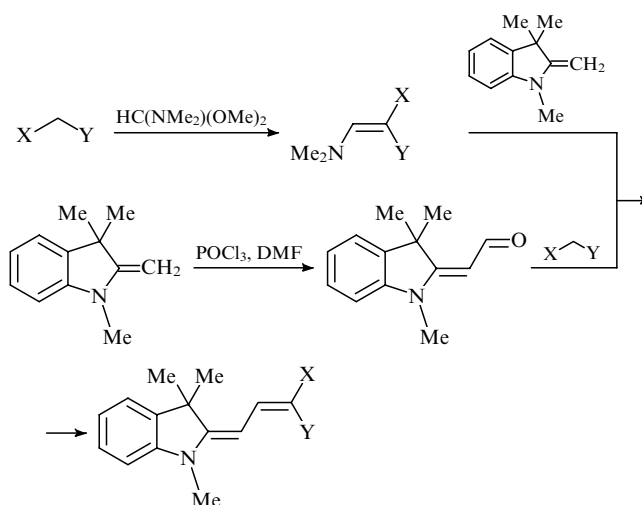
Фотофизические, фотохимические и электрофизические свойства мероцианинов, прежде всего ярко выраженная сольватохромия, способность существенно изменять дипольный момент при возбуждении, сенсibilизировать разнообразные физико-химические процессы, могут варьироваться в широком диапазоне за счет изменения строения как терминальных групп, так и ПЦ. Благодаря этим свойствам мероцианины нашли применение при создании новых материалов для оптоэлектроники, нелинейной оптики, оптических носителей информации, солнечных концентраторов и электролюминесцентных устройств. Они также используются в качестве флуоресцентных зондов и меток в биологических и медицинских исследованиях, являются перспективными противоопухолевыми агентами для фотодинамической терапии и т.д. Мероцианины, будучи донорно-акцепторными полиенами, являются превосходными модельными соединениями для развития представлений об электронном строении сопряженных систем, для проверки возможностей современных квантово-химических методов расчета.

Большое число публикаций по мероцианиновым красителям, особенно работы последних лет, нуждаются в обобщении. В известных обзорах^{1,5,7,17–20} по полиметиновым красителям мероцианины представлены наряду с соединениями других классов, что не позволило в полной мере осветить их особенности. Кроме того, возраст большинства перечисленных работ превышает 15 лет. Новейший обзор¹⁰ по мероцианинам не может претендовать на полноту охвата материала, поскольку в нем достаточно подробно рассматривается только синтез мероцианиновых красителей, причем преимущественно классические его подходы, хорошо освещенные в обзорах^{1,7}, очень мало внимания уделяется свойствам мероцианинов, проблемам их электронного строения и взаимодействия со средой, а также новым сферам применения. Все это и послужило предпосылкой для написания настоящего обзора.

II. Синтез мероцианиновых красителей

В основе почти всех подходов к синтезу мероцианинов лежит так называемая цианиновая конденсация.^{1,10} Нуклеофилом при этом чаще всего служит активированная метиленовая группа гетероцикла (реже терминальные группы красителей имеют карбоциклическую или ациклическую природу), электрофилом — полиметиновый реагент, содержащий карбонильные группы или их синтетические эквиваленты.^{1–3,7,10} В общем случае завершающая часть синтеза мероцианинов как несимметричных полиметиновых красителей включает две последовательные реакции: 1) конденсацию одной из терминальных групп с полиметиновым синтоном; 2) конденсацию полученного гемидицианина и второй терминальной группы. Причем в зависимости от структуры целевой молекулы синтез может начинаться как с донорной, так и с

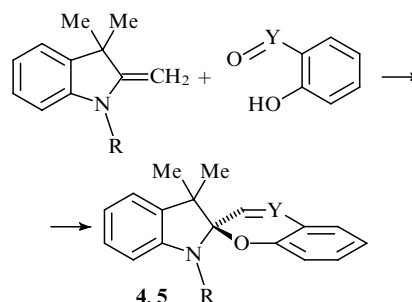
акцепторной группы будущего красителя, что можно представить, например, следующей схемой.



Применимость того или иного пути определяется, прежде всего, природой терминальных групп, а именно их донорно-акцепторными свойствами.^{1,21,22} Основной критерий выбора — выход желаемого соединения и трудоемкость его очистки, т.е. количество образующихся побочных продуктов (в основном это соответствующие симметричные катионные и анионные красители и винилоли целевых мероцианинов) должно быть минимальным.

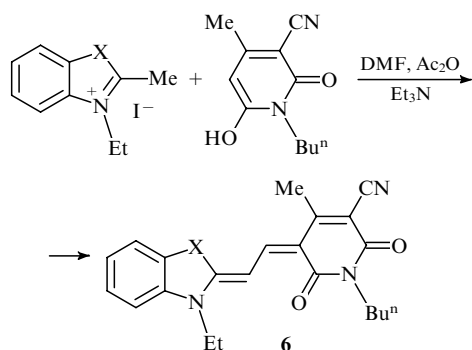
Таким образом, синтез донорно-акцепторных полиенов включает две задачи: получение исходных компонентов и выбор последовательности проведения цианиновых конденсаций.

Проблема существенно упрощается в случае мероцианинов с короткой ПЦ, когда соответствующие альдегиды доступны в готовом виде, а также в случае нульметинмероцианинов (в которых между терминальными группами отсутствует спейсер в виде ПЦ).^{6,10,23–28} Известен широкий набор доступных синтонов, содержащих необходимую для построения молекулы красителя метиновую группу: сложные эфиры, ортоэфиры, амидины, диалкиламиды и др.^{1,2,25} Из доступных альдегидов синтезируют также спиропираны **4** и спироказины **5**,^{5,29} способные существовать как в циклической (спиро-), так и в открытой (мероцианиновой) форме.



R = Alk; Y = CH (**4**), N (**5**).

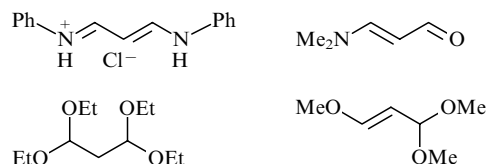
Синтез диметинмероцианинов (например, красителя **6**) сопровождается меньшим числом побочных процессов, в отличие от высших винилогов они часто могут быть получены в одну стадию.²⁵



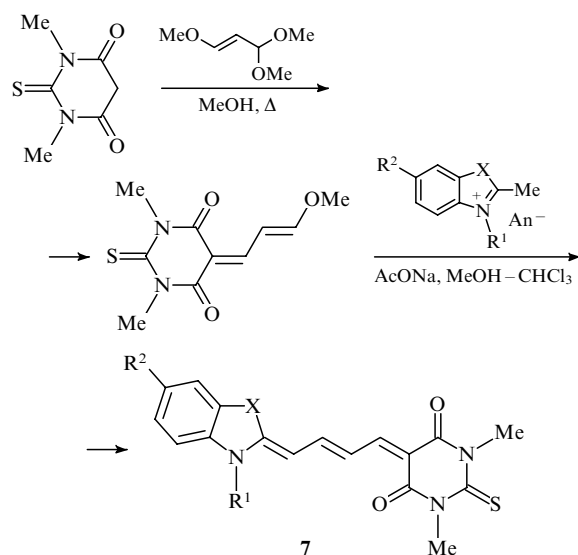
Именно поэтому красители с короткой ПЦ наиболее широко исследованы и чаще своих высших винилогов применяются на практике.

Синтез мероцианинов с более длинной ПЦ осложняется, с одной стороны, большим числом побочных реакций,²⁴ а с другой — меньшей доступностью исходных соединений.

Для тетраметинмероцианинов доступными синтонами (эквивалентами трех метиновых групп) являются различные производные малонового альдегида.^{1, 2, 30}

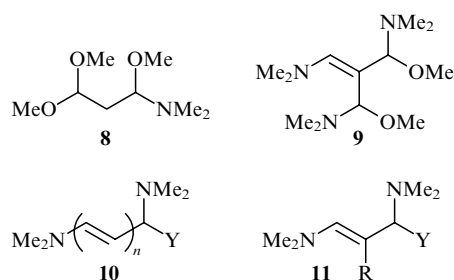


В качестве примера можно привести схему синтеза мероцианинов **7**.



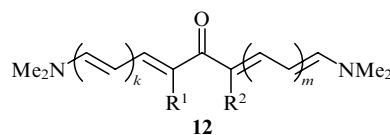
$X = S, CMe_2$; $R^1 = Me, Et, (CH_2)_3SO_3^-, (CH_2)_3N^+Me_2(CH_2)_2NCS$; $R^2 = H, H_2N, FmocNH, ICH_2C(O)NH, AcNH$; $An = ClO_4, Br$; Fmoc — 9H-флуорен-9-илметоксикарбонил.

Большие возможности для получения разнообразных полифункциональных сопряженных систем, в частности мероцианинов, представляют разработанные авторами исследований^{31–35} подходы на основе синтонов **8–11** — производных малонового альдегида, его гетероаналогов и винилогов.



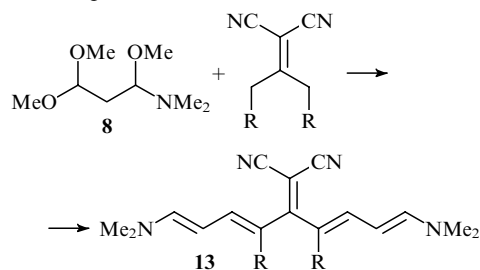
$n = 1-4$; $Y = OMe, NMe_2$; $R = H, Hal, CN, Me, Pr^i, Ph, OEt, NMe_2$.

Взаимодействием соединений **8–11** с алифатическими (в том числе циклическими) непредельными и гетероциклическими кетонами, дикетонами и другими СН-кислотами синтезированы разнообразные функционализированные полиены, многие из которых образуются в результате необычных химических превращений.³¹ Особое место среди таких соединений занимают ω, ω' -бис(диалкиламинополиенил)кетоны (кетоцианины) **12**, представляющие собой кросс-сопряженные бихромоформные системы мероцианинового типа.



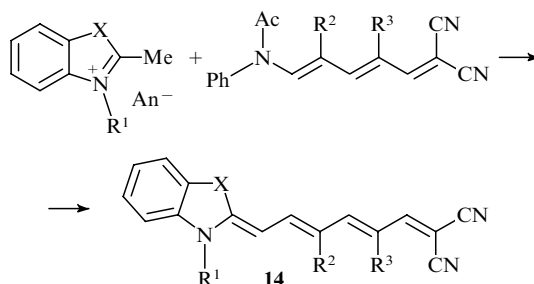
$R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H, R^2 = Me$; $R^1 - R^2 = (CH_2)_n$ ($n = 2-4$), $(CH_2)_2CH(Me)$, $CH_2CH(Me)CH_2$, $CH_2CH(Me)CH(Me)$, $CH_2OCH(Me)$; $k = 2-3$, $m = 2-4$.

С помощью синтонов **8–11** впервые синтезированы несимметричные кетоцианины, дикетоцианины,^{31–33} а также красители **13** — аналоги кетоцианинов, в которых вместо карбонильной группы роль акцептора выполняет остаток малононитрила.³⁵



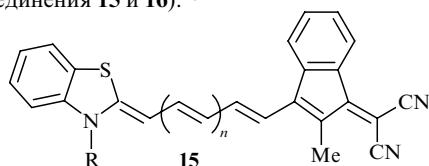
$R - R = (CH_2)_n$ ($n = 3, 4$).

Эквивалентом пяти метиновых групп служат производные глутаконового альдегида;^{1, 36–39} в качестве примера можно привести синтез красителей **14**.

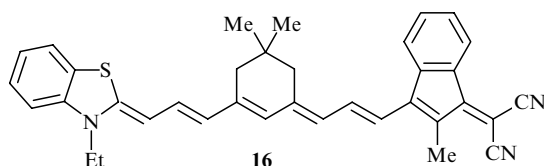


$R^1 = Me, Et$; $R^2 = R^3 = H$; $R^2 - R^3 = (CH_2)_3, o-C_6H_4$; $X = S, CMe_2$.

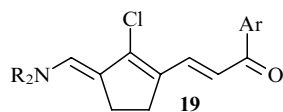
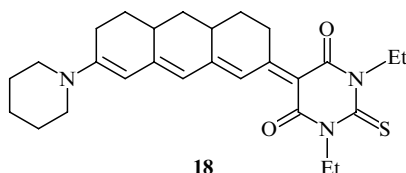
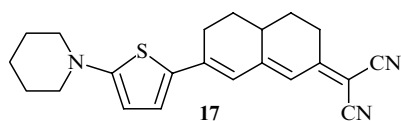
Дальнейшее увеличение длины ПЦ мероцианинов существенно осложняет их синтез и выделение. Даже гексаметинмероцианины являются сравнительно редкими объектами исследования. Известны лишь отдельные примеры получения мероцианинов с более длинной ПЦ (например, соединения **15** и **16**).⁴⁰



R = Et, $n = 0, 1$; R = $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $n = 2$.



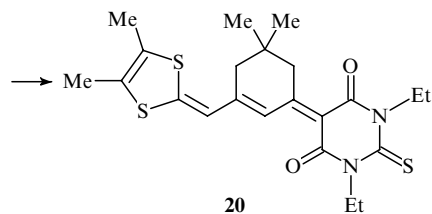
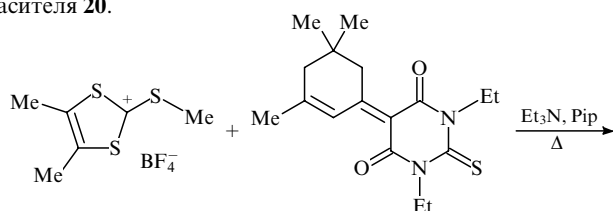
Как видно, красители **15** и **16** содержат как минимум одну циклическую группировку в ПЦ. Такой элемент далеко не случаен: подобные группировки в хромофоре полиметиновых красителей способствуют повышению их хемо-, термо- и фотостойкости, а также увеличению квантовых выходов флуоресценции.¹¹ Количество исследований в этом направлении, которое ранее активно развивалось в СССР,⁴¹ продолжает расти и в настоящее время. Известно довольно много примеров подобных мероцианинов (например, соединения **17**–**19**) с фиксированной конформацией всей полиметиновой цепи или ее части.^{14, 37, 38, 42–49}



R = Me, Et; R–R = $(\text{CH}_2)_5$; Ar = Ph, 2-нафтил, 2-тиенил и др.

Некоторые из таких соединений (например, красители **15** и **16**) поглощают в практически важной ближней ИК-области спектра.^{8, 14, 40}

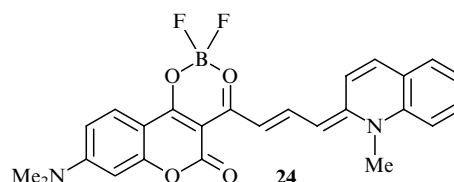
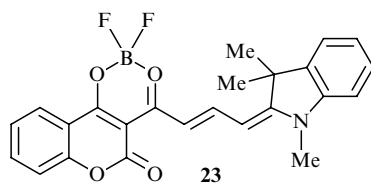
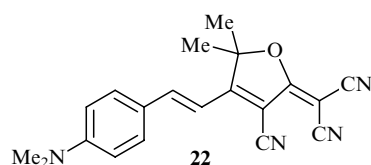
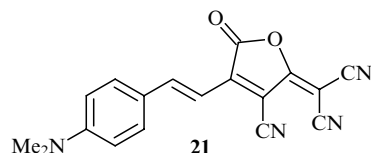
Редко, но все же используются схемы синтеза мероцианинов, в которых реагент, содержащий фрагмент ПЦ, участвует в реакции в качестве нуклеофила;⁵⁰ примером служит синтез красителя **20**.



Pip — пиперидин.

Несмотря на 150-летнюю историю химии полиметиновых красителей, большинство синтезированных мероцианинов являются производными гетероциклов со средней электронодонорной способностью — индола, бензотиазола, бензоксазола, 2-диалкиламинотиофена. Производных гетероциклов, относящихся к более сильным донорам электронов (т.е. более основньм), — бензимидазола, пиридина, хинолина — известно намного меньше. Синтетические подходы к мероцианиновым красителям, содержащим слабые доноры электронов (т.е. низкоосновные гетероциклы), еще менее разработаны. Например, лишь несколько работ посвящено мероцианинам на основе бензо[*cd*]индола,^{21, 22, 51, 52} несмотря на большую эффективную длину его молекулы, обеспечивающую глубокую окраску соответствующих производных.

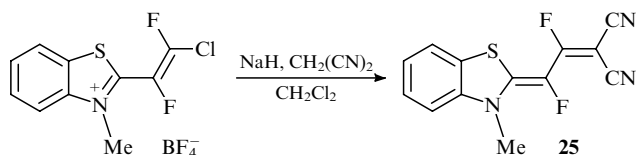
Расширяется ряд электроноакцепторных фрагментов, применяемых в синтезе мероцианинов. Среди них особый интерес представляют производные сильных акцепторов с большой эффективной длиной, например 4-метил-5-оксо-3-циано-2-дицианометилиден-2,5-дигидрофурана (**21**) и 4,5,5-триметил-3-циано-2-дицианометилиден-2,5-дигидрофурана (**22**),⁵³ а также дифтороборатных комплексов 3-ацетил-4-гидроксикумаринов (**23**, **24**).^{54–56}



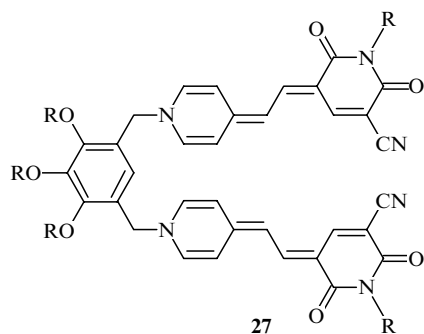
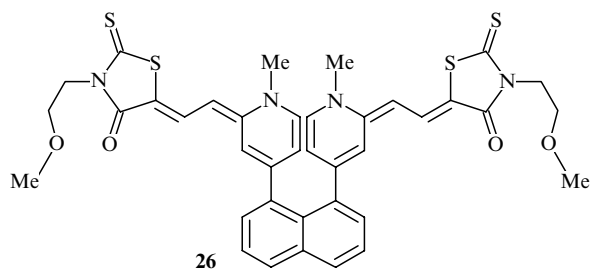
Активно развивающимся направлением является синтез красителей, которые помимо основного хромофора содержат иные функциональные фрагменты, например фрагмент кумарина,^{24, 57} долгоживущего аминоксидного радикала,⁵⁸ каликсарена,⁵⁹ порфирина,⁶⁰ дицианопиразинового флуорофора,⁶⁰ фотопроводящего полиацетилена,⁶¹ что позволяет

еще более расширить возможные области использования таких красителей.

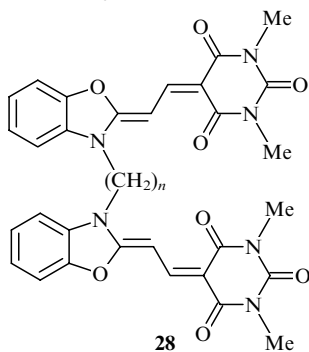
Разработка новых красителей с заданными свойствами и полифункциональных соединений способствовала внедрению в химию мероцианинов новых синтетических методов. Интересным примером развития химии мероцианинов (и полиметиновых красителей в целом) является работа⁶², в которой был получен ряд соединений с полностью фторированной ПЦ (например, краситель **25**).



Особого внимания заслуживает синтез бис-красителей, так как они могут служить модельными соединениями для изучения взаимодействия хромофоров и влияния процессов агрегации на спектры красителей с одним хромофором. Пока известны лишь единичные работы, посвященные синтезу и исследованию бисмероцианинов,^{31–33, 47, 63–65} причем получены как соединения с достаточно жестко фиксированной геометрией хромофоров (соединение **26**), так и красители с гибко связанными хромофорами (**27**, **28**).



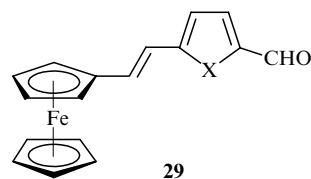
R = n-C₁₂H₂₅.



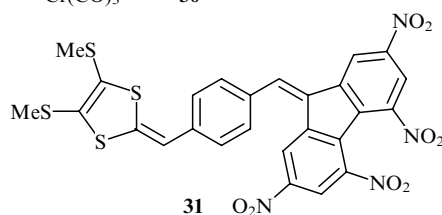
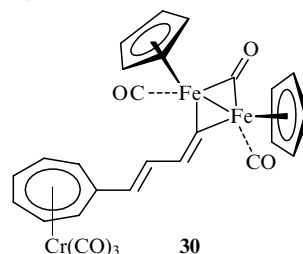
n = 3, 5.

Синтезированы новые типы донорно-акцепторно замещенных полиенов, содержащие необычные для таких красителей терминальные группы: металлоорганические (соедине-

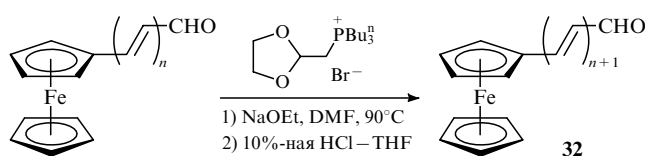
ния **29**, **30**),^{66–70} дитиафульвеновые,^{71–74} полинитрофлуореновые (**31**).⁶⁸



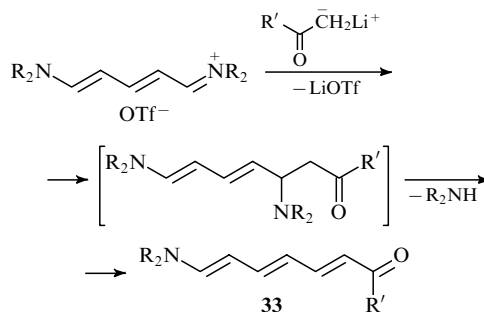
X = S, O.



Ценность этих работ состоит не только в получении новых соединений, часто важных с практической точки зрения, но и в разработанных в них новых подходах к построению хромофора мероцианинов. Так, в работе⁶⁶ описан эффективный метод удлинения ПЦ на две метиновые группы на примере синтеза красителя **32**.



В новейших синтетических работах в области мероцианинов все шире используются реакции с участием элементоорганических соединений.^{39, 75} Например, разработан⁷⁶ эффективный одnoreакторный синтез мероцианинов **33**, основанный на реакции между пентаметиниевыми солями и литийорганическими реагентами, полученными из метиларил- или метилгетарилкетон.



NR₂ = N(CH₂)₂O, NEt₂; R' = Ar.

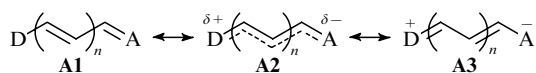
Важнейшей стадией синтеза несимметричных полиметинов является выделение промежуточного гемецианина. При этом очистка данного полупродукта, а также конечного

красителя является достаточно трудоемкой задачей, требующей сложного хроматографического разделения реакционной смеси. Поэтому перспективным путем получения мероцианинов представляется использование твердофазных методов синтеза.^{39, 77–79} При этом существуют две основные стратегии: иммобилизация уже полученного гемицианина на полимерной твердой фазе^{39, 78} или иммобилизация синтонов для последующего получения гемицианинов.⁷⁷

III. Строение и спектрально-флуоресцентные свойства мероцианиновых красителей

1. Электронное строение мероцианинов

Электронное строение мероцианинов может существенно варьироваться в зависимости от их химического строения и природы растворителя. Мeroцианины являются системами с внутримолекулярным переносом заряда между терминальными донорной и акцепторной группами вдоль сопряженных связей ПЦ. В данном случае этот термин подразумевает фиктивный сдвиг зарядовой (электронной) плотности в молекуле между гипотетической резонансной структурой и реальным электронным строением молекулы, что в рамках классической теории резонанса описывается линейной комбинацией граничных резонансных структур. Предложено⁷ описывать электронное строение мероцианинов с помощью суперпозиции трех основных граничных структур **A1**–**A3**, соответствующих трем идеальным состояниям: нейтральному полиену (**A1**), полиметину (**A2**), биполярному полиену (**A3**).⁷



В зависимости от строения концевых групп, длины ПЦ и природы растворителя мероцианины могут приближаться к любому из граничных состояний, а также находиться в состояниях, промежуточных между **A1** и **A2**, **A2** и **A3**. Таким образом, их дипольный момент можно увеличивать (от **A1** к **A2** и далее к **A3**) посредством структурных вариаций или в результате изменения полярности растворителя.

В случае слабо выраженных электронодонорных свойств группы **D** и электроноакцепторных свойств группы **A** мероцианин в основном состоянии S_0 будет приближаться к нейтральной структуре **A1** с нулевыми π -зарядами на атомах хромофора и максимальным альтернированием порядков простых и двойных связей в цепи сопряжения. По мере усиления либо донорных свойств **D**, либо акцепторных свойств **A**, либо того и другого вместе усиливается разделение зарядов в молекуле красителя в результате перемещения электронной плотности по системе сопряженных связей от **D** к **A**. Это сопровождается увеличением порядков простых связей и их уменьшением для двойных связей. При определенном соотношении характеристик **D** и **A**, а также степени полярности растворителя наступит момент, когда связи хромофора станут полутрными, т.е. достигается структура **A2**, называемая также цианиновым пределом (cyanine limit). Причем выравнивание связей в ней сопровождается максимальным альтернированием частичных положительных и отрицательных зарядов на атомах хромофора. В случае достижения структуры **A2** π -электронный остов молекулы красителя максимально делокализован, что доказано, в частности, путем определения зависимости специфической полярности мероцианинов от полярности среды.^{7, 80} При

дальнейшем усилении донорных и акцепторных свойств фрагментов **D** и **A** разделение зарядов будет усиливаться, а связи изменят свой порядок на противоположный (структура **A3**) по сравнению со структурой **A1**. В итоге достигается структура биполярного полиена, которая характеризуется максимальным разделением разноименных π -зарядов на концевых группах и альтернированием простых и двойных связей, противоположным тому, что существует в структуре **A1**. Данная модель получила подтверждение при исследовании спектров ЯМР, а также ИК- и электронных спектров полиметиновых красителей. Имеется ряд прямых доказательств полиен-полиметиновых переходов с помощью рентгеноструктурного анализа.⁷

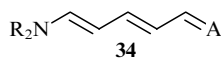
Важно отметить, что в рамках схемы трех состояний **A1**–**A2**–**A3** выбор донорной и акцепторной групп в молекуле мероцианина может быть произвольным, поскольку их донорные и акцепторные свойства вырождаются при достижении состояния **A2**.⁸¹ При переходе от структуры **A1** к **A3** донорно-акцепторные свойства этих групп фактически меняются местами.

Предложенная схема является классической резонансной моделью метода валентных связей, поскольку структуру **A2** можно рассматривать как состояние с равными вкладами граничных структур **A1** и **A3**. Причина выделения цианинового предела объясняется уникальностью свойств мероцианинов в этом состоянии.^{7, 16} Прежде всего, первый электронный переход в состоянии **A2** наиболее длинноволновый, т.е. характеризуется минимальной энергией возбуждения. Такой переход сопровождается наименьшим изменением порядков связей, поскольку в структуре **A2**, в отличие от структур **A1** и **A3**, они могут изменяться только от полутрных к двойным или простым. В результате у полиметинов вибронные взаимодействия (**ВВ**) ослаблены по сравнению с полиенами обоих типов, что приводит к сужению полос поглощения и флуоресценции, изменению их формы и росту пиковой интенсивности (коэффициента поглощения); приближение к структуре **A2** также благоприятствует росту квантового выхода флуоресценции (Φ_f) мероцианинов.^{7, 46, 82} Выравнивание порядков связей в ПЦ в структуре **A2** затрудняет фотоизомеризацию посредством поворотов вокруг связей цепи по сравнению со структурами **A1** и **A3**.⁷

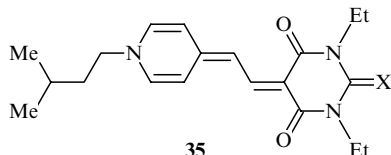
Дипольный момент молекулы красителя при электронном возбуждении значительно увеличивается, если в основном состоянии ее строение соответствует интервалу между **A1** и **A2**, и уменьшается, если оно попадает в диапазон между **A2** и **A3**. Отсюда следует, что в случае отклонения электронного строения мероцианина от структуры **A2** в его молекуле при возбуждении происходит значительный перенос заряда. Для структуры **A2** дипольный момент при возбуждении почти не изменяется, при этом альтернирование π -электронных зарядов на атомах хромофора обращается. Эта ситуация была охарактеризована⁸³ как «полиметиновое альтернирование заряда» или «зарядовый резонанс». Очевидно, что подобная картина связана со стремлением молекулы достичь энергетически предпочтительного идеального полиметинового состояния **A2** хотя бы в первом возбужденном состоянии. В реальности для донорно-акцепторных систем осуществляется наложение зарядового резонанса и индуцированного светом переноса заряда от одной части молекулы к другой.⁸³

О приближении электронного строения исследуемых красителей к одной из идеальных структур **A1**, **A2** и **A3** можно судить по степени альтернирования длин или порядков связей в хромофоре. Для количественной оценки последнего в

литературе обычно используются параметры BLA (Bond Length Alternation) или BOA (Bond Order Alternation),^{84–93} предложенные Мардером на основе анализа строения мероцианинов, которые описываются общими формулами **34** и **35**.



A = O, C(CN)₂, cyclo-C(C(O)NEt)₂C(O), cyclo-C(C(O)NEt)₂C(S);
R = Alk.



X = O, S.

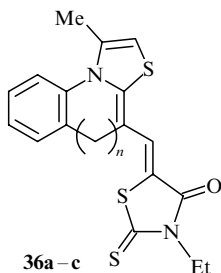
Параметры BLA и BOA представляют собой разность средних длин или средних π -порядков формально простых и двойных связей ПЦ. Параметр BLA принимает положительные значения у структур типа **A1** и промежуточных между **A1** и **A2** (его максимальное значение для идеального полиена близко к 0.11 Å — соответствующему параметру для циклооктатетраена) и отрицательные у **A3** и у структур в интервале **A2–A3**.^{84, 85} Параметр BOA имеет противоположные знаки (для циклооктатетраена он достигает величины –0.8). Оба параметра стремятся к нулю для структур типа **A2**.

2. Спектры поглощения и флуоресценции

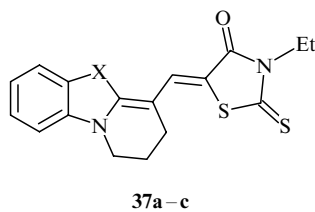
Для целенаправленного поиска мероцианинов с заданными свойствами необходимо установить закономерности, связывающие их электронное строение (положение на шкале структур **A1–A3**) с химической структурой красителей и природой растворителя. Самым распространенным методом исследования электронного строения красителей является изучение их спектров поглощения и флуоресценции.

Первые работы по исследованию влияния химического строения мероцианинов и полярности растворителя на их электронные спектры поглощения выполнены в 50–60-х гг. XX в. группами Брукера (см., например,⁹⁴) и Киприанова (см.⁴¹). Они ввели и обосновали понятие «девиация», что дало возможность Брукеру построить первую шкалу донорной и акцепторной способности терминальных групп D и A.⁹⁵

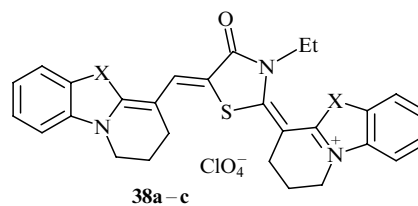
Киприанов значительно расширил набор гетероциклов, используемых в синтезе полиметиновых красителей (см., например, структуры **36a–c**, **37a–c**).⁴¹ В его работах исследовано влияние заместителей в ПЦ на электронную структуру и сольватохромию мероцианинов⁴¹ и показано, что оно согласуется с правилом Фёрстера–Дьюара–Нотта.⁹⁵ Киприанов также изучал красители с несколькими хромофо-



n = 0 (a), 1 (b), 2 (c).



X = CH₂ (a), O (b), S (c).

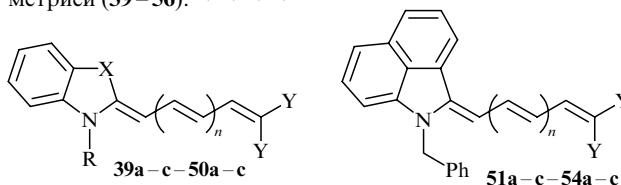


X = CH₂ (a), O (b), S (c).

рами, например родацианины **38a–c**, которые представляли особый интерес в качестве сенсibilizаторов фотоэмульсий.³

К сожалению, подход к изучению спектральных свойств мероцианинов не всегда отличается системностью. В большинстве работ изучаются либо отдельные мероцианины, либо довольно узкие (в смысле варьирования донорно-акцепторных свойств терминальных групп и длины ПЦ) ряды красителей.^{46, 47, 73, 96–101} Ограниченность (а нередко и отсутствие) винилогических рядов красителей, вероятно, связаны с упомянутыми выше проблемами синтеза полиметинов с большой длиной ПЦ. Кроме того, при анализе закономерностей в электронных спектрах исследуемых красителей в качестве репера используется лишь максимум полос поглощения или флуоресценции ($\lambda_{\max}$). Однако величина $\lambda_{\max}$ далеко не всегда объективно отображает спектральные закономерности, так как максимум полосы может быть обусловлен различными вибранными переходами.¹¹ Максимум определяется недостаточно точно в случае широких, диффузных или сильно структурированных полос. Подобные изменения формы кривых для мероцианинов более характерны, чем для соответствующих ионных красителей. Анализ формы полос, в первую очередь их ширины, дает представление об изменении порядков связей и электронной плотности в молекуле при возбуждении, что позволяет выявить закономерности в изменении соответственно вибранных (ВВ) и межмолекулярных взаимодействий (ММВ),¹¹ тогда как $\lambda_{\max}$, главным образом, дает возможность судить только об относительном расположении электронных уровней состояний S_0 и S_1^{FC} .

Закономерное изменение электронного строения мероцианинов во всем интервале структур от **A1** до **A3** в зависимости от донорно-акцепторных свойств терминальных групп, а также от длины ПЦ и полярности растворителя удалось проследить на примере специально синтезированных красителей с плавно изменяющейся электронной симметрией (**39–56**).^{21, 22, 48, 52, 102}



39–42: X = CMe₂, R = Me;
43–46: X = S, R = Et;
47–50: X = NPh, R = Ph;
39, 43, 47, 51, 55: Y = CN;
40, 44, 48, 52:
CY₂ = cyclo-C(C(O)NH)₂C(O);
41, 45, 49, 53:
CY₂ = cyclo-C(C(O)NMe)₂C(O);
42, 46, 50, 54, 56:
CY₂ = cyclo-C(C(O)NEt)₂C(S);
n = 0 (a), 1 (b), 2 (c).

Для них выполнен математический анализ формы и ширины спектральных полос по методу моментов.¹¹ Это позволило получить, помимо максимумов поглощения, набор дополнительных количественных характеристик положения и формы полос (центр полосы, ширину, асимметрию, крутизну и структурированность). Анализ последних совместно с такими классическими параметрами, как виниленовые сдвиги и девиации, дал возможность четко охарактеризовать электронное строение данных мероцианинов (положение их в шкале структур **A1**–**A3**), а также его изменение при варьировании их структуры и полярности среды. Полученные параметры, прежде всего ширина спектральных полос, позволили установить тип сольватохромии мероцианинов в тех случаях, когда это было невозможно сделать только на основании значений $\lambda_{\max}$.

Показано, что в неполярных и малополярных слабосольватирующих растворителях (*n*-гексане, толуоле) электронная структура основного состояния почти всех исследованных мероцианинов попадает в интервал **A1**–**A2** (см.^{21, 22, 48, 52, 102}), причем увеличение длины ПЦ приводит к росту вклада структуры неполярного полиена **A1**. Особенно четко это видно по изменению формы полос, которая для высших винилов (*n* = 2) напоминает форму полос типичных полиенов — каротиноидов (рис. 1).

Только у красителей **48**–**50**, в которых донором служит остаток сильноосновного бензимидазола, а акцептором — остаток барбитуровой кислоты (или ее производных), состояние, близкое к **A2**, достигается даже в слабосольватирующих средах.

В рядах мероцианинов **39**, **41**, **42**, **47**, **49**, **50**, **54**, **55**, **56** впервые были подробно проанализированы полиен-полиметиновые переходы не только в основном, но и первом возбужденном (флуоресцентном) состоянии.^{82, 103–107}

Отметим, что работ, посвященных исследованию закономерностей в спектрах флуоресценции мероцианинов, гораздо меньше,^{47, 57, 108–120} чем исследований спектров поглощения. Причем значительно реже, чем для последних, изучены систематические ряды красителей. Такое положение дел может быть объяснено прежде всего экспериментальными проблемами: низкими квантовыми выходами флуоресценции мероцианинов и высокими требованиями к чистоте образцов, так как соответствующие симметричные краси-

тели, образующиеся при синтезе мероцианинов, часто имеют более высокие значения Φ_f .

Исходя из классического закона зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции, можно было ожидать, что закономерности в спектрах эмиссии мероцианинов будут такими же, как и в их спектрах поглощения. Тем более удивительным оказалось то, что закономерности, наблюдаемые в спектрах флуоресценции типичных электронно-несимметричных мероцианинов,^{82, 104–107} в противоположность спектрам поглощения, близки к закономерностям для соответствующих симметричных красителей.¹¹ Это проявляется в практическом отсутствии девиаций, постоянстве виниленовых сдвигов и приближении их к 100 нм, сужении полос и приобретении ими универсального цианинового контура, сравнительно слабой зависимости спектров эмиссии от полярности растворителя. Следствием этого является нарушение зеркальности спектров поглощения и флуоресценции мероцианинов. Зеркальное подобие сохраняется в том случае, если в основном состоянии электронное строение мероцианина приближается к структуре идеального полиметина **A2**, а также в малополярном *n*-гексане, когда перестройка сольватной оболочки в возбужденном состоянии не оказывает существенного влияния на релаксацию электронного строения красителя.^{82, 104–106}

3. Сольватохромия, сольватофлуорохромия, термохромия

Важной особенностью мероцианинов, связанной с динамикой электронных состояний **A1**–**A3** их молекул, является четко выраженная сольватохромия,^{121–128} т.е. положение и форма полос в их электронных спектрах могут существенно изменяться при изменении полярности растворителя. Отмечено,¹²¹ что именно для мероцианиновых красителей сольватохромные свойства изучены наиболее подробно.

Сольватохромия органических красителей обусловлена неспецифическими (универсальными) и специфическими взаимодействиями их молекул с молекулами растворителя.¹²¹ Первые определяются макроскопическими параметрами среды — показателем преломления (n_D) и диэлектрической проницаемостью (ϵ_D), а последние — микроскопическими (нуклеофильностью (*B*) и электрофильностью (*E*)).¹²¹

Величины n_D и ϵ_D характеризуют поляризуемость и полярность растворителя соответственно. Дисперсионные неспецифические взаимодействия связаны с возникновением в молекулах красителя и растворителя мгновенных осциллирующих диполей и определяются поляризуемостью их молекул, которая, согласно уравнению Лоренца–Лорентца, пропорциональна величине n_D . Параметр ϵ_D связан с ориентационными и индукционными взаимодействиями. Важно отметить, что усиление дисперсионных взаимодействий вещества со средой, т.е. увеличение n_D растворителя, всегда приводит к bathochromному сдвигу полос поглощения и флуоресценции. Причина в том, что состояние S_1 поляризуется сильнее, чем состояние S_0 , вследствие чего энергетический уровень первого понижается в большей степени по сравнению с уровнем последнего при увеличении n_D растворителя.

Макроскопический параметр ϵ_D не отображает в полной мере полярность растворителя в поле распределенного заряда молекулы красителя, поскольку в этом случае растворитель нельзя рассматривать как однородную непрерывную среду.¹²¹ Под действием зарядового поля красителя молекулы растворителя первой сольватной оболочки ориентируются определенным образом, вследствие чего подвер-

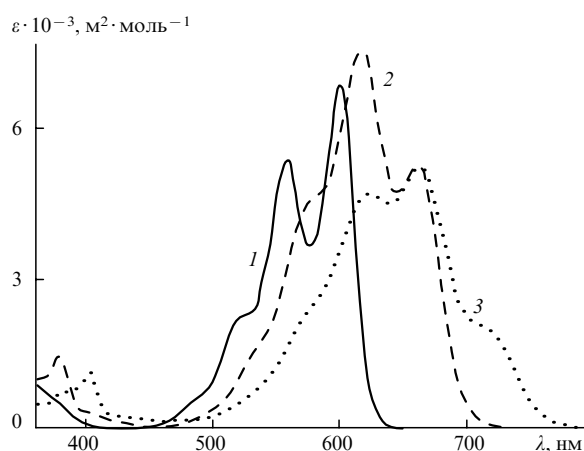
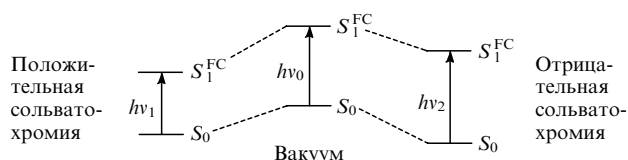


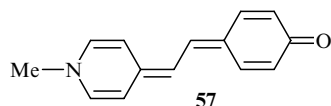
Рис. 1. Электронные спектры поглощения красителей **54a** (1), **54b** (2) и **54c** (3) в *n*-гексане.⁵²

гаются влиянию сильно неоднородных электрических полей. Вклад ориентированных молекул в полярные взаимодействия, т.е. специфические электростатические (полярные) взаимодействия распределенного положительного и отрицательного заряда в молекулах красителей с отрицательно и положительно заряженными концами диполей растворителя, в значительной мере отображают микроскопические параметры B и E .

Рост диэлектрической проницаемости растворителя и усиление специфических электростатических взаимодействий (параметры E и B), в отличие от дисперсионных, могут приводить как к батохромным сдвигам полос в электронных спектрах, так и к гипсохромным. Дело в том, что сольватация в различной степени стабилизирует основное (S_0) и возбужденное (S_1^{FC}) состояния молекулы растворенного вещества по отношению к вакууму. Если при поглощении кванта света дипольный момент молекулы увеличивается, то полярный растворитель сильнее понижает энергию возбужденного состояния S_1^{FC} . Это приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения (положительная сольватохромия). Если дипольный момент больше в основном состоянии красителя, то наблюдается гипсохромный сдвиг (отрицательная сольватохромия).



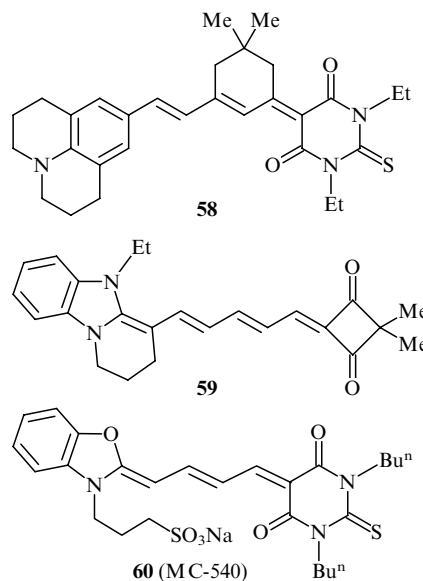
Если же переход от некоторого растворителя как к более полярным, так и к менее полярным сопровождается гипсохромным сдвигом полос в электронных спектрах, то говорят об обращенной (или обращении) сольватохромии.^{121, 129} Этот тип сольватохромии легко реализуется у мероцианинов подбором таких групп D и A , чтобы идеальное полиметиновое состояние **A2** было достигнуто в средне-полярном растворителе. Тогда как уменьшение полярности растворителя, так и ее увеличение будет приводить к отклонению от идеального полиметинового состояния, в первом случае — в сторону незаряженного полиена **A1**, а во втором — заряженного полиена **A3**; и в обоих случаях произойдет увеличение энергии длинноволнового электронного перехода.⁷ Обращенная сольватохромия наиболее широко исследована на примере мероцианина Брукера (**57**) и его аналогов с различными заместителями у атома азота и в оксифенильном фрагменте.^{118, 123, 130–136}



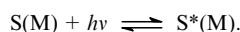
Все сказанное выше о сольватации справедливо и для спектров флуоресценции.

Дополнительные параметры полярности среды, например электрофильность и нуклеофильность, призваны улучшить согласование теоретических моделей сольватохромии и практических результатов.¹²¹ Однако и их применение, существенно усложняя построение теоретических моделей, не всегда приводит к удовлетворительному результату, так как остаются неучтенными иные факторы, например энергия (энтропия) организации молекул растворителя вокруг молекулы растворенного вещества.

На практике для описания полярности растворителей часто применяется альтернативный подход — эмпирические уравнения, базирующиеся на известных сольватационных сдвигах для некоторых модельных соединений. Построен ряд шкал полярности, в которых основным параметром служит энергия соответствующего перехода (шкалы Райхардта, Косовера, Камлета–Тафта, Брукера и др.).^{121, 123, 137} Хотя многие шкалы хорошо коррелируют между собой, универсальной шкалы сольватирующей способности не существует, поскольку различные соединения по-разному взаимодействуют с растворителями. Широкое применение для построения шкал полярности нашли и мероцианины, например соединения **58–60**.



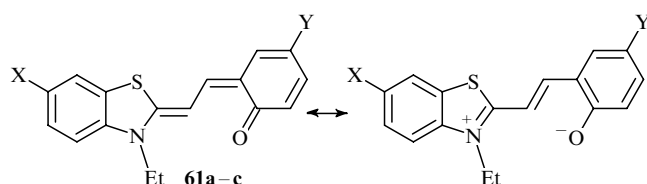
В основе всех перечисленных шкал лежит соотношение свободных энергий, связывающее константы скорости или равновесия различных процессов с некоторыми, часто искусственными, параметрами для серии близких по строению соединений. Модель существенно упрощается, если в качестве «реагента» рассматривается фотон ($h\nu$), а в качестве продукта — возбужденное состояние субстрата (S) в среде (M):



На эту «реакцию» влияют лишь два параметра — структура субстрата и природа среды.

Большинство мероцианинов обладает положительной сольватохромией.^{7, 138} Например, в ряду соединений **39–56** почти две трети красителей (в частности, все производные среднеэлектронодонорного индола **39–42** и слабоэлектронодонорного бензо[*cd*]индола **51–54**) характеризуются положительной сольватохромией, соединения **48–50** — отрицательной, а остальные — обращенной.^{21, 22, 48, 52, 102} Причина в том, что реализация биполярной структуры требует дополнительных затрат энергии на разделение зарядов. Эту энергию поставляют кванты возбуждающего света, вследствие чего такая структура легче реализуется в возбужденном состоянии. Однако биполярное строение мероцианинов можно стабилизировать и в основном состоянии путем оптимизации электронного строения молекулы. Например, в случае красителя **61a**, характеризующегося отрицательной сольватохромией,⁴¹ биполярная структура его основного состояния выгодна по следующим причинам: во-первых,

оксифенильный остаток обладает довольно высокой кислотностью, что способствует локализации на нем отрицательного заряда; во-вторых, его бензоидная структура предпочтительнее хиноидной; в-третьих, в биполярной структуре тиазольное ядро более ароматично (устойчиво).



X = Y = H (a); X = EtO, Y = NO₂ (b); X = NO₂, Y = EtO (c).

Инверсия вклада двух граничных структур (положительная сольватохромия) достигается при введении акцепторной нитрогруппы в положение 6 бензотиазольного остатка и донорной этоксигруппы в *пара*-положение к атому кислорода оксифенильного фрагмента (соединение **61b**), т.е. при понижении донорных свойств бензотиазольного ядра и акцепторных свойств оксифенильного. Если же эти группы поменять местами, то образовавшийся краситель **61c** будет еще более биполярным, чем соединение **61a**, что подтверждается увеличением сольватохромных сдвигов.

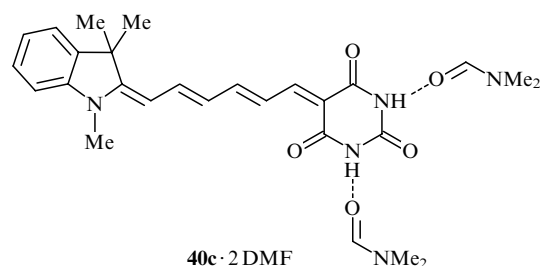
Недавно обнаружено, что изменение знака сольватохромии может быть достигнуто не только путем изменения донорно-акцепторных характеристик концевых фрагментов, но и удлинением ПЦ.^{22, 52} Например, для красителя **46a** переход от толуола к дихлорметану сопровождается гипсохромным сдвигом ($\Delta\lambda_{\max} = 3$ нм) и уширением полосы поглощения (на 50 см⁻¹), а для его винилога **46c** — bathochромным сдвигом ($\Delta\lambda_{\max} = 17$ нм) и существенным сужением спектральной полосы (на 350 см⁻¹) (рис. 2), что является следствием увеличения вклада структуры **A1** и уменьшения вклада **A2** с ростом n .⁵²

На примере спектров поглощения мероцианина **45b** можно проиллюстрировать изложенную выше проблему, часто встречающуюся в литературе, — некорректное определение знака сольватохромии. Замена дихлорметана более полярным этанолом в случае мероцианина **45b** вызывает не bathochромный сдвиг $\lambda_{\max}$, а гипсохромный. Отсюда можно сделать вывод, что этот краситель обладает отрицательной сольватохромией. Однако переход к ДМФА сопровождается

bathochромным сдвигом длинноволновой полосы.²² Следовательно, гипсохромный сдвиг при переходе к этанолу связан с меньшим значением n_D этанола по сравнению с дихлорметаном, и этот фактор в данном случае доминирует над увеличением параметров ϵ_D , B , E при переходе к этанолу. Этот вывод подтверждается закономерным сужением полосы поглощения соединения **45b** в ряду дихлорметан, этанол, ДМФА, что возможно только в случае ослабления ВВ. В свою очередь, оно связано с уменьшением альтернирования порядков связей, т.е. изменением структуры мероцианинов в направлении **A2**.

При сравнении красителей **39a–c** и **42a–c** с их близкими структурными аналогами **55a–c** и **56a–c** (см.⁴⁸) установлено, что наличие триметиленовой циклической группировки (которая в данном случае является еще и электронодонорным заместителем в нечетном положении ПЦ) не всегда приводит к углублению цвета. Установлено, что такая мостиковая группировка незначительно увеличивает вклад биполярных структур **A2** и **A3** в электронную структуру мероцианинов. Это обуславливает необычный факт изменения типа сольватохромии от положительной в ряду соединений **42a–c** к обращенной в ряду соединений **56a–c**. Электронодонорная циклическая группа также ослабляет альтернирование зарядов в хромофоре красителей и, как следствие, приводит к ослаблению сольватохромии у красителей **55a–c** и **56a–c** по сравнению с соединениями **39a–c** и **42a–c** соответственно.

Как сказано выше, увеличение полярности среды способствует разделению разноименных зарядов в молекулах мероцианинов, увеличивая тем самым вклад биполярных структур **A2** и **A3**. Однако в работе²² показано, что из этого очевидного правила возможны исключения. У мероцианинов **40a–c**, **44a–c**, **48a–c**, **52a–c**, производных незамещенной барбитуровой кислоты, переход от дихлорметана к более полярному ДМФА сопровождается не ростом, а наоборот, уменьшением полярности их молекул. Показано, что образование водородных связей между карбонильными группами ДМФА и имидными группами барбитурового остатка красителей приводит к ослаблению акцепторных свойств последнего, что сдвигает электронную структуру этих мероцианинов в сторону неполярного полиена **A1**, несмотря на высокую полярность ДМФА.



Похожий эффект, вероятно, наблюдается в случае мероцианинов **39a–c** и **51a–c**, электронная структура которых в основном состоянии приближается к неполярному полиену **A1**. Донорный фрагмент их молекулы (атом азота, несущий неподеленную электронную пару) может в этаноле и ацетонитриле сольватироваться электрофильно, что приводит к росту вклада структуры **A1**, несмотря на высокую полярность этих растворителей.²¹

Сольватифлюорохромия мероцианинов изучена лишь для отдельных соединений, которые нашли широкое практическое применение (например, оксистирил **57**,^{118, 131} MC-540

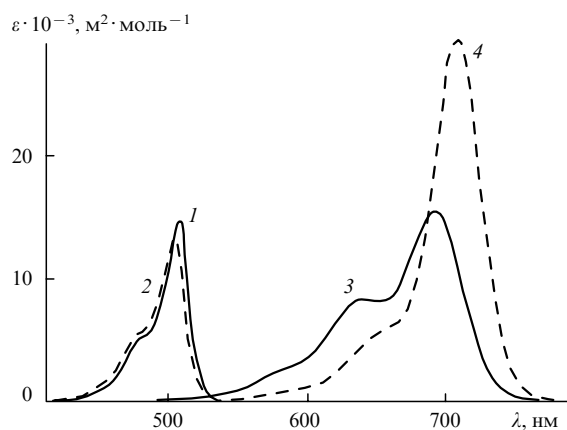
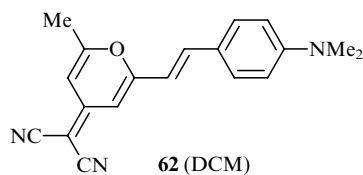


Рис. 2. Электронные спектры поглощения красителей **46a** (1, 2) и **46c** (3, 4) в толуоле (1, 3) и дихлорметане (2, 4).⁵²

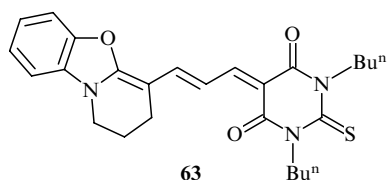
(60)^{113–115, 117, 119, 139, 140} и краситель DCM (62)^{141–143} и являются традиционными объектами теоретических исследований.



Систематические ряды мероцианинов исследованы в работах^{46, 82, 103–107}. В них показано, что вопреки общепринятому мнению о более сильном проявлении сольватофлуорохромии по сравнению с сольватохромией у внутриионных красителей с положительным знаком последней, для многих мероцианинов наблюдается обратная картина. Этот факт объяснен приближением их возбужденного состояния к идеальному полиметину **A2**, что приводит к ослаблению полярных взаимодействий с растворителем в этом состоянии по сравнению с основным.

Показано, что у мероцианинов с положительной сольватохромией увеличение полярности растворителя, а у мероцианинов с отрицательной сольватохромией ее уменьшение сопровождаются ростом квантовых выходов флуоресценции и уменьшением стоксовых сдвигов благодаря приближению к структуре **A2** флуоресцентного состояния красителей обоих типов.^{82, 103–107} Эти эффекты связаны с ослаблением ВВ и повышением жесткости структуры (уменьшением вероятности поворотов вокруг связей ПЦ) вследствие уменьшения альтернирования порядков связей и приближения их порядков к полуторным.

Традиционно считается,^{7, 11, 46} что введение циклических групп в ПЦ полиметиновых красителей, увеличивая ее структурную жесткость, приводит к росту квантовых выходов флуоресценции. Показано,¹⁴⁴ что это правило выполняется далеко не всегда; например, величина Φ_f красителя **63** ниже, чем у его аналога **60** без тетрагидропиридинового цикла.



Этот вопрос исследован в работе¹⁰⁷ путем сравнения красителей **55a–c** и **56a–c** с их аналогами **39a–c** и **42a–c**. Обнаружено, что триметиленовый цикл, соединяющий атом азота индолинового ядра с α -положением ПЦ, может как уменьшать, так и увеличивать квантовый выход флуоресценции. Причем связанные с наличием цикла факторы, оказывающие отрицательное влияние на величину Φ_f (частичное нарушение планарности молекул, облегчение фотоизомеризационных процессов, в ряде случаев усиление ВВ в флуоресцентном переходе), существенно ослабляются с увеличением длины ПЦ. Рост величины Φ_f по сравнению со значениями для аналогов без цикла наблюдается в тех случаях, когда мостиковая группа, являющаяся донорным заместителем в ПЦ, приближает электронную структуру мероцианинов к структуре идеального полиметина **A2**, что характерно для красителей с положительной сольватохромией. Наоборот, если цикл приводит к нарушению выравнивания порядков связей хромофора и отклонению структуры мероцианина в

сторону биполярного полиена **A3**, то наблюдается значительное уменьшение величин Φ_f . Последнее присуще мероцианинам с отрицательной или обращенной сольватохромией в сильнополярных растворителях.

Самым распространенным методом исследования фотофизических свойств мероцианинов (под фотофизическими свойствами здесь подразумеваются процессы релаксации молекулы красителя после фотовозбуждения)^{100, 109, 114–117, 142, 145–170} остается импульсная флуоресцентная спектроскопия. Применяются также методы квантовой химии,^{148, 151, 155, 156, 159–161, 170} спектроскопия ЯМР,^{148, 151, 170} КР,^{117, 171} ЭПР,^{172, 173} изучают свойства комплексов красителей с циклодекстринами.¹⁷⁴ При этом чаще всего объектами исследования являются красители МС-540 (**60**) и его производные,^{114, 115, 117, 162–169} а также мероцианин Брукера (**57**) и кетоцианины (**12**). Достаточно хорошо исследованы процессы *транс–цис*-фотоизомеризации,^{147, 163} образования ТИСТ-состояний (Twisted Intramolecular Charge Transfer),^{149, 153} фотостабильность мероцианинов.¹⁰⁰

Как частный случай сольватохромии и сольватофлуорохромии мероцианинов можно рассматривать их термохромью,^{63, 96, 110, 136, 175–178} т.е. зависимость спектров поглощения и флуоресценции от температуры. Показано, что

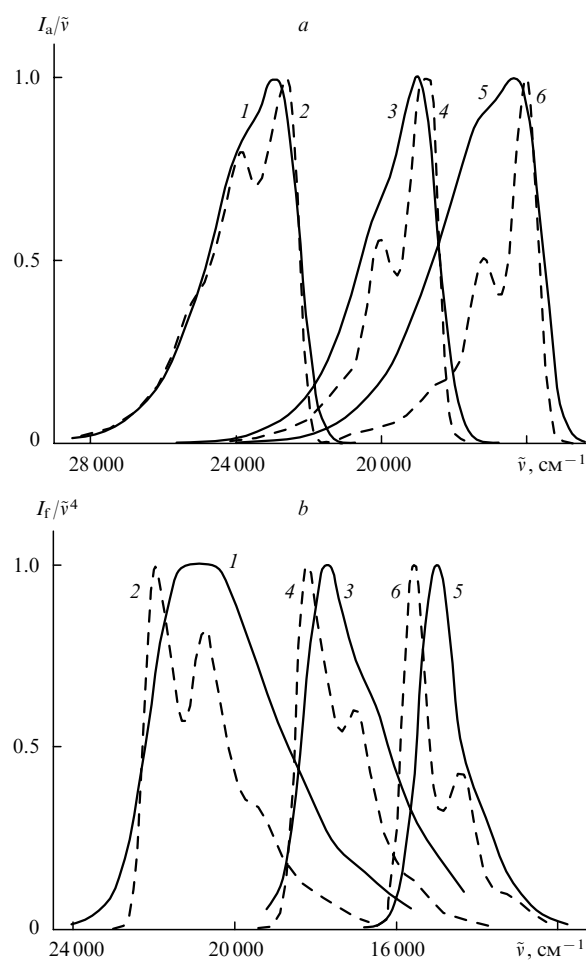


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения (a) и флуоресценции (b) мероцианинов **39a** (1, 2), **39b** (3, 4) и **39c** (5, 6) в этаноле при 293 (1, 3, 5) и 77 К (2, 4, 6).¹⁷⁸

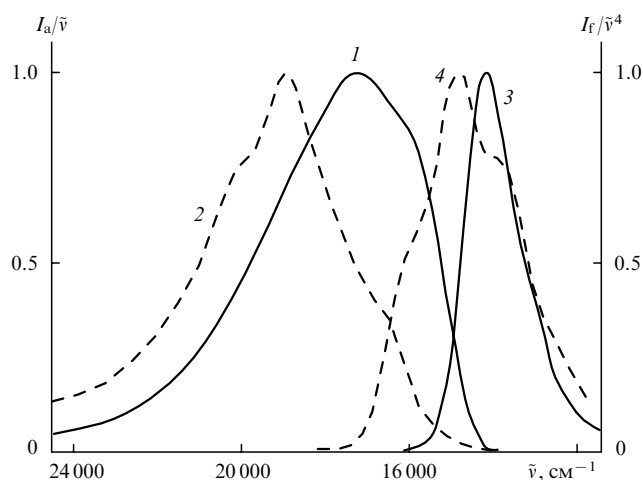


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) красителя **49c** в этаноле при 293 (1, 3) и 77 К (2, 4).¹⁷⁹

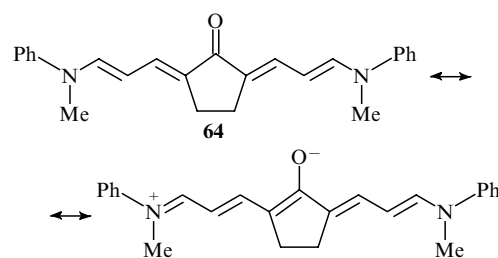
наблюдаемые термохромные эффекты связаны как с зависимостью от температуры макроскопических параметров полярности растворителей, так и с повышением упорядоченности сольватной оболочки при низких температурах и ее нарушением при высоких.^{96, 176} Для мероцианинов **39a–c** с положительной сольватохромией установлено, что понижение температуры приводит к bathochromному сдвигу их полос поглощения.^{63, 96, 178} При этом наблюдаются значительное сужение и усиление структурированности полос поглощения и флуоресценции (рис. 3), а также увеличение на порядки квантовых выходов флуоресценции.^{96, 110, 178} Это может быть объяснено приближением строения мероцианинов с положительной сольватохромией к структуре идеального полиметина **A2** вследствие усиления электростатических взаимодействий с растворителем в основном состоянии в силу большей упорядоченности сольватных оболочек при низкой температуре.

При исследовании термохромии красителя **39c** с отрицательной сольватохромией показано,¹⁷⁹ что понижение температуры его спиртового раствора до 77 К сопровождается не сужением, а наоборот, существенным уширением и гипсохромным сдвигом его полос поглощения и флуоресценции (рис. 4).¹⁷⁹ Это связано с увеличением полярности мероцианина **39c** в основном состоянии, т.е. с приближением последнего к структуре **A3**.

4. Исследование мероцианинов методами квантовой химии, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР

Благодаря быстрому развитию компьютерной техники и совершенствованию расчетных методов квантово-химические расчеты являются сейчас не только возможным, но и необходимым методом решения широкого круга теоретических и практических вопросов химической науки. Применение методов квантовой химии к мероцианинам, как и к иным типам соединений с развитой системой сопряженных π -связей, полезно не только для изучения их свойств, но и для верификации самих расчетных методов, так как подобные объекты до сих пор представляют собой определенную сложность для расчета.

Поскольку значительное влияние на строение и свойства мероцианинов оказывает растворитель, неудивительно, что наибольшее число работ в этой области в той или иной степени связаны с подходами к адекватному учету сольватационных эффектов.^{46, 88, 91, 96, 108, 118, 130, 131, 180–195} Большой объем проведенных исследований существенно улучшил согласование теоретических моделей сольватохромии мероцианинов с экспериментальными результатами. Например, в работе группы Понтерини¹⁰⁸ проведена оценка применимости сольватонной модели CS INDO для описания сольватохромии и сольватофлуорохромии мероцианинов. Изучены два красителя, обладающие сольватационными эффектами противоположных знаков: классический стильбазолиевый мероцианин Брукера (**57**) (традиционный объект подобных исследований^{118, 130, 131, 180}) и кетоцианин **64**, обладающий четко выраженной положительной сольватохромией (и сольватофлуорохромией).



Для этих соединений теоретически рассчитаны сольватохромные сдвиги для вертикального перехода из основного состояния в первое франк-кондоновское $S_1^{FC} \leftarrow S_0$, а также для перехода $S_1 \rightarrow S_0^{FC}$. Для оценки полярности среды в работе¹⁰⁸ выбрана функция диэлектрической проницаемости

$$k(\varepsilon) = \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon}},$$

т.е. никак не учитывалась специфическая сольватация, хотя оба объекта исследования способны, например, к образованию водородных связей с протонодонорными растворителями. При расчете равновесной геометрии основного и первого возбужденного состояний влияние среды не учитывалось совсем. Однако и такая упрощенная модель расчета сольватохромных сдвигов поглощения и флуоресценции дала результаты, неплохо согласующиеся с экспериментом. Лучшая корреляция с экспериментальными данными достигается для кетоцианина **64**, обладающего положительной сольватохромией. Для мероцианина **57**, который характеризуется обращенной сольватохромией, рассчитанные значения сдвигов были занижены. Это можно, вероятно, объяснить бóльшим влиянием сольватации на строение более полярного красителя. В обоих случаях для протонодонорных растворителей результаты были совсем неудовлетворительные.

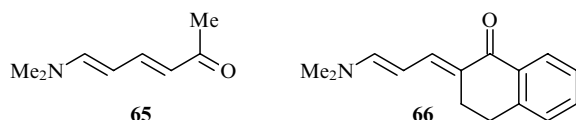
Естественно, подобные расчеты слишком ресурсоемкие, поэтому часто моделируют полярность среды более простыми методами, например с помощью «спаркла» — модельного положительно или отрицательно заряженного иона с нулевой поляризуемостью.^{184, 194}

Отсутствуют работы, в которых адекватно рассчитаны винилогические ряды мероцианинов. Рассчитанные значения максимумов и виниловых сдвигов в спектрах поглощения для таких рядов существенно меньше экспериментальных.⁷ Правда, и в случае симметричных полиметиновых кра-

сителей подобные расчеты дают неудовлетворительные результаты.

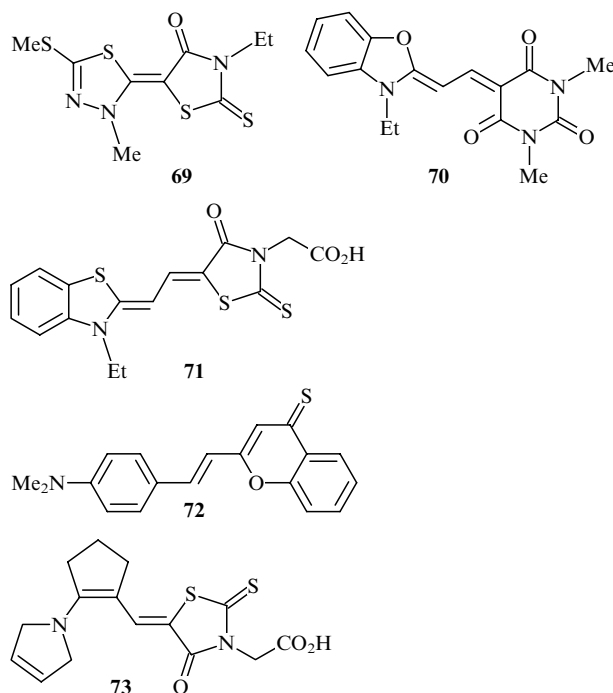
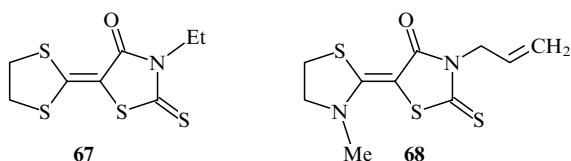
Важной остается задача квантово-химического расчета красителей, обладающих отрицательной сольватохромией, для которых и полуэмпирические, и неэмпирические методы расчета предсказывают не уменьшение, а увеличение дипольного момента в возбужденном состоянии. В работе¹⁰⁸ на примере мероцианина Брукера (**57**) показано, что учет полярности растворителя в квантово-химических расчетах может приводить к уменьшению дипольного момента при возбуждении по сравнению с вакуумом. Однако существует и иная точка зрения, согласно которой необходимо совершенствовать сами расчетные методы при применении их к мероцианинам, что, в частности, сделано в работе¹¹⁸.

Еще одной важной задачей является адекватный расчет относительного расположения $^1(\pi_H\pi_L^*)$ - и $^1(n\pi_L^*)$ -состояний мероцианинов, так как оно оказывает существенное влияние на их флуоресцентные свойства. Если энергии этих состояний близки, то взаимодействие их вибронных подуровней вызывает усиление внутренней конверсии, безызлучательно дезактивируя флуоресцентное $^1(\pi_H\pi_L^*)$ -состояние и вызывая уменьшение квантового выхода флуоресценции.¹⁹⁶ В работе¹⁶⁰ показано, что в случае простых мероцианинов **65** и **66** низлежащее $^1(n\pi_L^*)$ -состояние существенно уменьшает их квантовые выходы флуоресценции.



Увеличение полярности среды понижает энергию $^1(\pi_H\pi_L^*)$ -состояния сильнее, чем $^1(n\pi_L^*)$ -состояния, так как первое более полярно. Например, в случае соединения **65** в этаноле $^1(\pi_H\pi_L^*)$ становится S_1 -состоянием, и квантовый выход флуоресценции этого красителя увеличивается более чем на порядок по сравнению с раствором в толуоле. Авторы работы¹⁶⁰ отмечают, что этот фактор, вероятно, менее важен в случае более сложных красителей. Действительно, на примере ряда мероцианинов, в которых акцепторной группой служит остаток малонитрила или *N,N*-диэтилтиобарбитуровой кислоты, показано,¹⁰⁷ что экспериментальные значения величин Φ_f совершенно не согласуются с рассчитанным расположением $^1(\pi_H\pi_L^*)$ - и $^1(n\pi_L^*)$ -состояний.

Рентгеноструктурный анализ способен дать наиболее объективную информацию о пространственном, а значит, и электронном строении мероцианинов. Данные РСА могут быть хорошим репером для квантово-химических методов расчета. Они дают абсолютное подтверждение (или опровержение) результатов, полученных иными экспериментальными методами. Однако для мероцианинов исследования в этой области весьма ограничены и носят преимущественно описательный структурный характер,^{7, 44, 85, 98, 197–202} причем изучены, помимо красителей **34**, **35**, **57**, **62**, в основном структуры нуль- или диметинмероцианинов (например, соединения **67–73**).



В работе¹⁰⁸ при сравнении данных РСА с результатами квантово-химических расчетов показано, что между ними есть существенные расхождения: расчет предсказывает для соединения **57** альтернирование длин связей, соответствующее структуре в диапазоне **A1–A2**, а реальные данные говорят о приближении его строения к биполярному полиену **A3**. Авторы объясняют это тем, что краситель **57** кристаллизуется с тремя молекулами воды, которые, координируясь по атому кислорода карбонильной группы, усиливают полярность его молекул. Другое возможное объяснение — несовершенство метода расчета.

Систематические ряды мероцианинов методом РСА почти не изучены. Исследованы²⁰² два винилога (**39a** и **39c**); это позволило доказать приближение структуры к нейтральному полиену **A1** при удлинении ПЦ, что и предсказывалось на основании экспериментальных электронных спектров поглощения и квантово-химических расчетов параметра BLA. Однако красители **39a–c** обладают положительной сольватохромией, т.е. для них методы квантовой химии хотя бы на качественном уровне работают удовлетворительно. Поэтому интересно установить структуры ряда мероцианинов, характеризующихся отрицательной сольватохромией, а следовательно, обратным альтернированием длин связей в ПЦ.

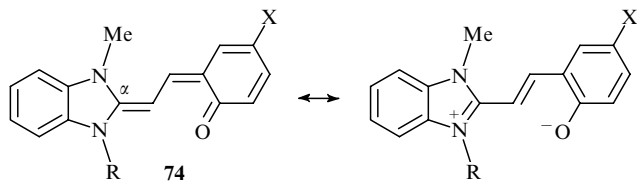
Распределение зарядов и порядков связей в хромофоре мероцианинов можно изучать с помощью спектроскопии ЯМР.^{46–48, 52, 102, 148, 151, 170, 203–212} Большинство работ в этом направлении выполнены более 20 лет назад. Важнейшие из них — это работы^{203–208}, посвященные подробному изучению спектров ЯМР и электронного строения простейших стрептоцианинов **1a** ($n = 1–5$, $R = \text{Me}$).

В этих работах сделан вывод о том, что альтернирование КССВ протонов ПЦ соответствует альтернированию порядков связей в хромофоре.^{203, 207} Выравнивание КССВ в цепи (структура **A2**) достигается в малополярном хлороформе. При переходе к полярным растворителям (CD_3OD , D_2O) наблюдается альтернирование связей, причем оно соответ-

стствует электронной структуре биполярного полиена **A3**, что согласуется с отрицательной сольватохромией объектов исследования. Анализ химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C в ПЦ позволил установить корреляцию между сигналами в спектрах ЯМР и рассчитанными квантово-химически (методом Паризера–Парра–Попла) величинами зарядов на атомах углерода. Выявлена зависимость между полярностью растворителя и амплитудой альтернирования сдвигов соседних атомов углерода ПЦ. Исследованы также спектры ЯМР ^{15}N стрептоцианинов **1a** в довольно широком по полярности наборе растворителей.²⁰⁶ Показано, что увеличение полярности растворителя вызывает сдвиг соответствующего сигнала ядра ^{15}N в слабое поле, что свидетельствует об увеличении полярности электронной структуры красителей.

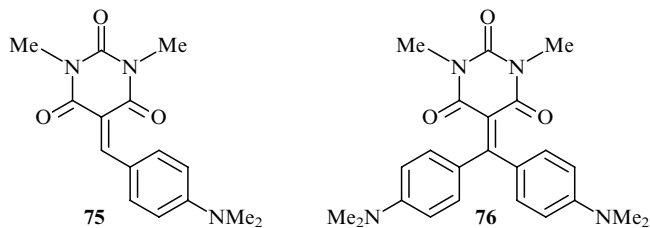
В работах^{52, 102} проанализированы спектры ЯМР винилологических рядов мероцианинов **39a–c**, **41a–c**, **51a–c** и **53a–c** с положительной и отрицательной сольватохромией. Это дало возможность проследить влияние на их спектры ЯМР как длины ПЦ, так и донорно-акцепторных свойств терминальных групп. Установлено, что спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C может служить инструментом для изучения переходов между полиеновыми и полиметиновым состояниями мероцианинов с положительной и отрицательной сольватохромией. Предложены реперные атомы, сигналы которых в спектре ЯМР ^{13}C наиболее чувствительны к изменению симметрии электронной структуры мероцианинов. Показано, что химические сдвиги атомов ПЦ хорошо коррелируют с рассчитанными квантово-химически зарядами на соответствующих атомах.

С помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C изучено²⁰⁹ влияние различных заместителей в акцепторной (оксифенильной) части красителей **74** на их электронное строение.



Показано, что электронодонорные заместители X вызывают усиление альтернирования химических сдвигов атомов цепи в результате сдвига сигнала α -атома в сильное поле, а также батохромный сдвиг полосы длинноволнового электронного перехода. С помощью спектроскопии ЯМР подтверждена показанная геометрия ПЦ в молекуле **74**. Вариации длины ПЦ или растворителя в этой работе не предпринимались.

Исследованы²⁰⁴ спектры ЯМР ^{13}C мероцианинов **75** и **76** — производных барбитуровой кислоты. Полученные результаты использованы для интерпретации структурных отличий и сольватохромии этих соединений.



5. Агрегация мероцианинов

Самоассоциация и агрегация органических молекул являются предметом исследования активно развивающихся направлений — супрамолекулярной химии и нанохимии.^{213, 214} Это явление очень широко распространено среди цианиновых красителей, так как особенности их структур, а именно значительные величины дипольных моментов, альтернирование разноименных зарядов и плоское строение хромофора, обуславливают высокую энергию ММВ.¹¹

Для мероцианинов агрегация менее характерна, чем для соответствующих катионных полиметинов. Часто она достигается с помощью специальных приемов, направленных на усиление ММВ. Это, например, включение в структуру молекулы функциональных групп, способных нести отрицательный заряд (карбоксильной или сульфогруппы), либо алкильных заместителей, проведение ассоциации в жидкокристаллической фазе или в присутствии солей металлов.^{215–221} Легче всего агрегация происходит в средах, где растворимость красителя незначительна (в воде, *n*-гексане), или на поверхности некоторых подложек, например на галогенидах серебра, оксидах d-металлов.^{213, 222}

Классификация супрамолекулярных образований осуществляется на основе их электронных спектров путем сравнения со спектрами мономерной формы. Различают J-агрегаты, для которых характерны батохромный сдвиг, резкое сужение полосы поглощения и ее резонансное совпадение с полосой флуоресценции,^{59, 223–232} и H-агрегаты, которым свойственны гипсохромный сдвиг и тушение флуоресценции.^{223, 233} Первый тип агрегатов преобладает в фотоэмульсиях.^{4, 223} Связь между строением агрегатов и их спектрами описывается в рамках экситонной теории взаимодействия осцилляторов.²³⁴

Наиболее детально изучены J-агрегаты; в частности, для них проведены исследования зависимости спектров поглощения от числа молекул в агрегате.^{207, 235} Одна из основных причин такого интереса связана с рекордной интенсивностью и малой шириной их полос поглощения, что важно для нелинейной оптики, модуляции лазерного излучения и т.п.

Большое внимание исследователей привлекают супрамолекулярные образования мероцианинов, формирующиеся на границе раздела фаз, в частности упорядоченные слои Ленгмюра–Блоджетт^{220, 236–248} и агрегаты красителей на неорганических подложках.^{249–252}

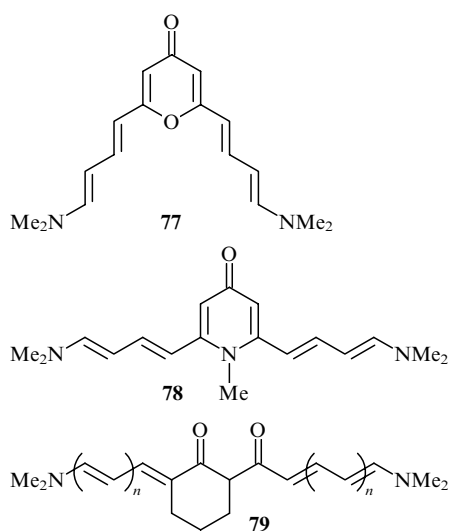
Идеальными моделями для изучения агрегации являются бис-красители, в которых присутствуют два хромофора, связанные между собой жестким или гибким мостиком (спейсером). Исследованы спектральные свойства бисмероцианинов и проведено их сравнение с соответствующими исходными «моно-красителями».^{47, 63–65} Наблюдаемые спектральные эффекты объяснены в рамках экситонной теории взаимодействия осцилляторов.²³⁴

Так, на примере соединений **26** и **28** выявлено, что сольватохромия у бисмероцианинов проявляется сильнее, чем у мономерных красителей.^{63, 64} Этот эффект авторы объясняют взаимодействием зарядов двух близко расположенных хромофоров бис-красителей как в основном, так и в возбужденном состоянии. Показано, что степень взаимодействия хромофоров при их жестком соединении зависит от длины спейсера (в случае соединений **28**), а также от полярности растворителей.⁶⁴ Очевидно, что на проявление сольвато-

хромии у красителя **26** влияет возможность существования его как в *син*-, так и в *анти*-конформации, причем соотношение конформеров, как доказано⁶³ методом ЯМР, зависит от полярности среды (полярные растворители увеличивают содержание *син*-конформера). В соответствии с теорией,²³⁴ *син*-конформер, в отличие от *анти*-формы, не флуоресцирует.

В работе⁶⁵ на примере соединения **27**, в котором хромофоры соединены достаточно жестким трис(*n*-додецилокси)-*m*-ксилиленовым спейсером, изучена склонность бисмероцианинов к образованию супрамолекулярных агрегатов. Установлено, что бис-краситель более склонен к образованию агрегатов J- и H-типа, чем соответствующий исходный «моно-краситель». Эти данные согласуются с результатами исследования катионных полиметиновых красителей.¹¹

Важным классом бис-красителей мероцианинового типа являются подробно исследованные в работах^{31–35, 210–212, 253} кетоцианины и дикетоцианины. В большинстве из них существует кросс-сопряжение хромофорных систем (см. структуры **12**, **13**, **77**, **78**); однако были синтезированы³¹ также дикетоцианины с несопряженными хромофорами, например соединение **79**.



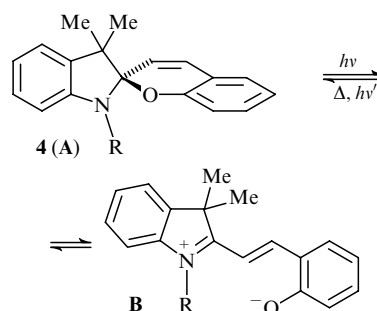
$n = 1, 2$.

Для соединений **77** и **78** с помощью широкого набора методов (электронная спектроскопия, спектроскопия ЯМР ¹H (метод gNOESY), квантово-химический расчет) доказана²¹² предпочтительность показанных выше конформаций молекул. Благодаря острому углу между хромофорами в молекуле **77** в ее электронном спектре поглощения присутствуют две полосы в видимой области спектра, причем коротковолновая полоса более интенсивна. Наоборот, у красителя **78** угол между хромофорами близок к 180°, и в его электронном спектре наблюдается лишь одна полоса в видимой области (второй, коротковолновый, переход запрещен).

6. Спиропираны

Важной разновидностью мероцианинов являются спиропираны — класс соединений, интенсивно изучаемый на протяжении последних 20 лет.^{5, 29, 58, 146, 193, 242, 243, 254–265} Благодаря своей замечательной способности обратимо переходить из неокрашенной спироформы в окрашенную мероцианиновую они находят применение в нелинейной оптике, современных оптических информационных носителях, логи-

ческих переключателях молекулярного масштаба и других наноструктурах.^{254, 255, 266, 267}



Переход между формами **A** и **B** этих соединений обратимо осуществляется фотохимически, термически или под действием химических агентов (протонов, ионов металлов).^{268, 269} Таким образом, их химической структурой и спектральными свойствами можно управлять с помощью какого-либо внешнего воздействия, например облучением светом с определенной длиной волны.

Важной задачей химии спиропиранов является повышение их фотостабильности. Это проще всего достигается переходом к спироказинам, которые более устойчивы к действию света.²⁷⁰

Исследование спектральных характеристик спиропиранов показало, что в открытой форме почти все они обладают отрицательной сольватохромией.^{5, 255} Квантовые выходы флуоресценции очень незначительны при обычной температуре, однако, как и для обычных мероцианинов,¹⁷⁸ увеличиваются на порядки при охлаждении этанольных растворов до 77 K (стеклообразное состояние растворителя).²⁶⁸

Спиропираны являются удобными объектами для изучения фотофизических свойств мероцианинов, прежде всего процессов их фотоизомеризации и релаксации возбужденных состояний.^{254, 268} На их примере показано,^{254, 268, 269} что заместители в терминальных группах мероцианинов оказывают существенное влияние на их фотофизические свойства, в частности процессы фотоизомеризации. Например, если в бензольное кольцо структуры **4** ввести нитрогруппу, то существенно возрастает выход триплетного состояния, образование которого часто предшествует *цис*–*транс*-изомеризации, т.е. переходу между закрытой и открытой формами.^{271–274} Изучение структуры агрегатов открытой формы спиропиранов с помощью спектроскопии КР показало,²⁷⁰ что 6-NO₂-группа стабилизирует ее благодаря электростатическому взаимодействию с положительно заряженным атомом азота гетероциклического фрагмента соседней молекулы.

IV. Практическое применение мероцианиновых красителей

1. Мероцианины как зонды и маркеры в химическом анализе, биологии и медицине

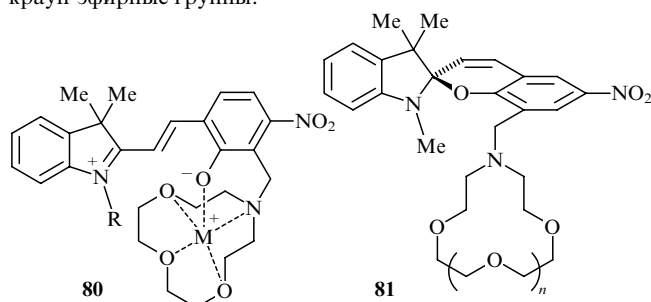
Спектральные, в частности флуоресцентные, свойства мероцианинов сильно зависят от характеристик среды — полярности, вязкости (и микровязкости), наличия различных химических агентов, способных к образованию с молекулами красителя комплексов или ассоциатов. Благодаря этим свойствам мероцианины служили одними из первых реперов при построении шкал полярности растворителей,¹²¹ определения

содержания воды в органических растворителях, а также нашли применение в качестве сенсоров, зондов, меток в химическом анализе, особенно в биомедицинских исследованиях.^{26, 30, 119, 187, 275 – 305}

В молекулярной биологии мероцианины применяют как флуоресцентные зонды для определения градиентов полярности биологических сред, внутриклеточного pH, микровязкости мембран и биополимеров,^{261, 306} как метки (маркеры) специфических биологических сайтов.^{26, 187, 300, 307 – 309} В этих исследованиях преимущественно используют краситель MC-540 или его аналоги.^{119, 275, 278, 281, 285 – 288, 291 – 296, 298}

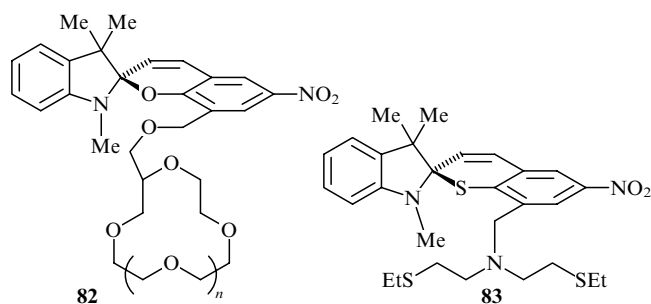
Существует большой ряд металлохромных соединений, чьи спектральные свойства существенно зависят от микроконцентраций ионов металлов. Значительную их часть составляют мероцианины,^{29, 59, 254, 257, 259, 263, 310 – 317} чаще всего соединения спиропиранового типа.

Выраженная отрицательная металлохромия мероцианиновой формы спирособъединений^{29, 59, 254, 263} связана с возможностью координации катионом металла атома кислорода оксифенильного остатка, который несет значительный отрицательный заряд (соединение **80**). Усиление этого эффекта достигается путем введения в молекулу красителя заместителей, способных дополнять координационную сферу ионов металлов (красители **81 – 83**), чаще всего это краун- и аза-краун-эфирные группы.^{254, 312, 317}



R = Me, n-C₁₈H₃₇.

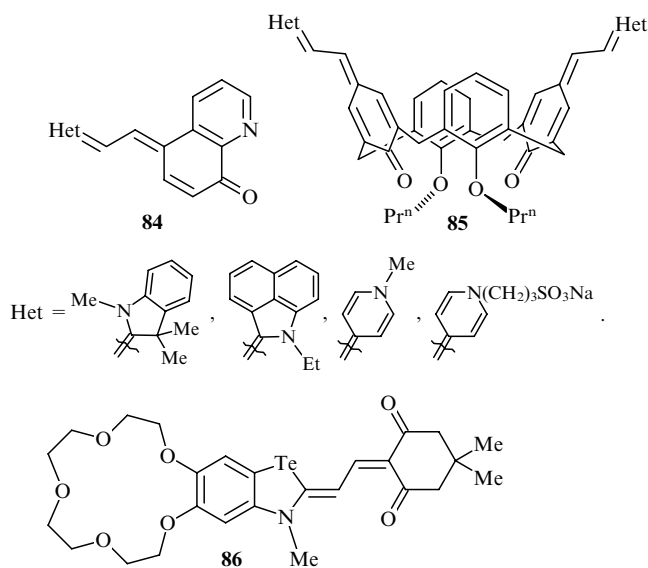
n = 1–3.



n = 1–3.

Такие соединения обладают не только высокой чувствительностью к незначительным количествам ионов металлов ($10^{-5} - 10^{-6}$ моль · л⁻¹), но часто и высокой селективностью. Более того, с помощью подобных спирособъединений можно не только определять, но и регулировать микроконцентрации ионов в растворах,²⁵⁴ так как константы устойчивости комплексов для закрытой и открытой форм существенно различаются.

Известны и другие типы металлохромных мероцианинов,²⁵⁴ например производные 8-оксихинолина (**84**),³¹⁴ каликсарены, включающие фрагмент оксистирила (**85**),⁵⁹ а также разнообразные структуры, содержащие краун-эфирный макроцикл,^{312, 318, 319} например краситель **86**. Большинство из них, в отличие от спиропиранов, обладают положительной металлохромией.



Перечисленные металлохромные мероцианины отличаются от спирособъединений большей фотостабильностью, наличием лишь одной формы (что дает некоторые преимущества для анализа), более широкими возможностями для структурного модифицирования.

Спирособъединения нашли применение в качестве регуляторов гибридизации ДНК.³²⁰ Для этого были получены олигонуклеотиды, содержащие соответствующий ковалентно связанный остаток. В работе²⁹⁰ описан мероцианин, который способен выполнять роль молекулярного «мотора» трансмембранного транспорта.

Мероцианины наряду с органическими красителями других классов активно изучаются в качестве потенциальных сенсibilizаторов для фотодинамической терапии раковых заболеваний.^{5, 282, 321} Лидером в этой области остаются фталоцианины, для которых лучше всего изучены механизмы транспорта и локализации.^{322, 323} Среди мероцианинов наиболее перспективны краситель MC-540 (**60**) и его бензотиазольные и бензоселеназольные аналоги. Благодаря высокой селективности к опухолевым клеткам они широко исследуются в качестве препарата для лечения лейкемии, а также как зонды для выявления ранних стадий заболевания.^{170, 283, 287, 289, 324} Механизм их действия такой же, как у порфиринов и фталоцианинов, т.е. сенсibilизация образования синглетного кислорода.³²⁵ Это доказано изучением процессов самоокисления и *цис-транс*-изомеризации упомянутых красителей, а также фактом более высокой эффективности селеносодержащих аналогов, для которых квантовый выход перехода в триплетное состояние, как и для фталоцианинов, максимальный. Аналогичный механизм действия характерен для некоторых мероцианинов, которые оказались перспективными антимикробными агентами.²⁹⁹

2. Использование мероцианинов в нелинейной оптике

Развитие квантовых генераторов света (лазеров) обусловило возникновение нового раздела физики — нелинейной оптики. Исследования в этой области направлены на создание высокоэффективных материалов для генерации второй гармоники и применения в электрооптике. Уже несколько десятилетий огромное внимание уделяется поиску и созданию материалов, обладающих нелинейно-оптическими (НЛО) и электрооптическими свойствами^{255, 326 – 344} и способных составить конкуренцию традиционным НЛО-средам — неорганическим кристаллам.³⁴⁵ Основным пара-

метром для поиска является высокая гиперполяризуемость (β_0). Она характерна для молекул, при электронном возбуждении которых происходит значительный внутримолекулярный перенос заряда.

Для донорно-акцепторно замещенных «одномерных» хромофоров оценить величину β_0 можно по величине изменения дипольного момента ($\Delta\mu$) молекулы при возбуждении.^{96, 327, 346}

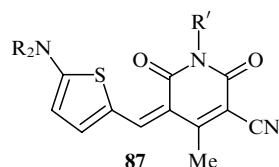
$$\beta_0 = \frac{6\mu_{ag}^2\lambda_{ag}^2}{(hc)^2} = \frac{3e^2\hbar^2}{2m} \frac{W}{[W^2 - (2\hbar\omega)^2][W^2 - (\hbar\omega)^2]} f_e\Delta\mu,$$

где μ_{ag} — момент перехода, λ_{ag} — длина волны перехода, h — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме, e — заряд электрона, $\hbar$ — приведенная постоянная Планка, m — масса электрона, W — разность энергий основного и первого возбужденного уровней хромофора, ω — основная частота лазерного излучения, f_e — сила осциллятора перехода,

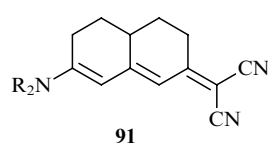
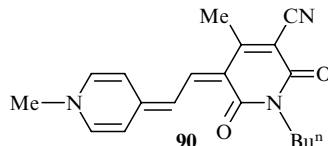
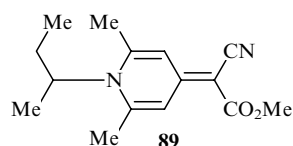
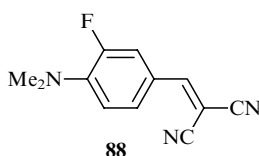
$$\Delta\mu = \mu^{FC} - \mu_g$$

— разность между дипольными моментами франк-кондонского и основного состояний. Следовательно, для создания высокоэффективных материалов для нелинейной оптики необходимы глубоко окрашенные соединения, дипольные моменты молекул которых в основном и возбужденном состоянии существенно различаются.

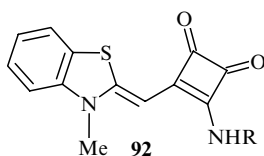
Благодаря высокому значению $\Delta\mu$ мероцианины могут даже в невысоких концентрациях заметно изменять коэффициент рефракции окружающей среды (полимера). Это свойство нашло практическое применение при создании фоторефрактивных материалов, используемых в современных информационных технологиях и в голографии.^{255, 347–349} Такие композиты для успешного применения должны обладать фотопроводимостью, высокими оптическими показателями, фотостабильностью. Эти свойства достигаются при добавлении в фотопроводящий органический материал (поливинилкарбазол, триариламины) электрооптического хромофора с большим коэффициентом β_0 , сенситизатора и сильного акцептора, например 2,4,7-тринитро-9-флуоренмалонитрила.¹³⁸ Мeroцианины (например, соединения **87–92**) хорошо соответствуют первым двум требованиям.



R = Alk; R–R = (CH₂)_n (n = 4, 5),
(CH₂)₂O(CH₂)₂; R' = Alk.



R = Alk; R–R = (CH₂)_n (n = 4, 5),
(CH₂)₂O(CH₂)₂.



R = Alk.

Интенсивно исследуются возможности использования в нелинейной оптике различных супрамолекулярных образований (J- и H-агрегатов, упорядоченных слоев Ленгмюра – Блоджетт) мероцианиновых красителей, НЛО-свойства которых могут существенно отличаться от свойств неассоциированных красителей. Такие нанообразования уже нашли применение в квантовой электронике и других областях современной техники.^{350–353}

Характеристики современных лазеров, в первую очередь большая плотность импульсной мощности излучения, позволяют достаточно легко осуществлять двухфотонное возбуждение в различных средах. В связи с этим интенсивное развитие получили технологии, основанные на двухфотонном поглощении (ДФП). В настоящее время успешно развивается также многофотонная конфокальная флуоресцентная микроскопия, производство 3D-микроструктур, большие перспективы имеют объемная (3D) оптическая память и фотодинамическая терапия с двухфотонным возбуждением.^{354–356}

Для успешного развития технологий на основе ДФП, кроме соответствующих источников возбуждения, необходимы вещества с большим сечением двухфотонного поглощения. В последние годы найдены и изучены несколько классов таких соединений: замещенные флуорены, порфирины, пиридины и др.³⁵⁷ Особенно перспективными для использования в двухфотонных лазерных технологиях оказались мероцианины, например DCM (**62**).^{143, 356, 358, 359}

В работах^{360, 361} впервые проведены исследования двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции мероцианинов **39b, c**, **41c**, **47c** и **49c**, определено сечение ДФП этих красителей. Примечательно, что оно в ряде случаев почти на порядок превышает аналогичную величину классического люминофора — родамина 6G. Предполагается, что при плотностях мощности возбуждения больше 100 МВт·см^{–2} наряду с ДФП проявляется и трехфотонное поглощение.

Установлено, что мероцианины (например, соединения **39c**, **41c**, **47c**, **49c**, **62**) являются перспективными активными лазерными средами, генерирующими излучение с высокой эффективностью и большими стоксовыми сдвигами.^{359–362} Это можно объяснить следующим образом. Во-первых, электронная структура их флуоресцентного состояния независимо от типа сольватохромии приближается к состоянию идеального полиметина **A2**. Это приводит к повышению квантового выхода флуоресценции, а следовательно, и кпд генерации. Во-вторых, возможность отклонения от структуры **A2** как в сторону структуры **A1** (мероцианины с положительной сольватохромией), так и **A3** (мероцианины с отрицательной сольватохромией) в основном состоянии вызывает уширение полосы поглощения и увеличение стоксовых сдвигов мероцианинов. Указанные факторы повышают эффективность генерации: первый в силу большего сечения поглощения на длине волны 532 нм, второй — в результате уменьшения перекрытия полос поглощения и флуоресценции.³⁶¹

3. Мeroцианины в качестве органических полупроводников

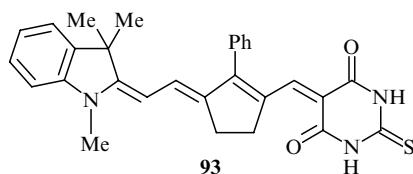
В последнее время молекулярные фотополупроводниковые системы являются объектом интенсивных теоретических и прикладных исследований.¹³⁸ Интерес к подобным системам обусловлен тем, что с их помощью могут быть реализованы высокие скорости обработки и записи информации. Среди таких молекул особое внимание привлекают мероцианино-

вые красители, обладающие уникальным набором фотофизических и фотохимических свойств.^{138, 363–367}

Улучшение существующих и создание новых эффективных фотоэлементов для гелиоэнергетики, способных работать в широком спектральном диапазоне, является одной из важных задач современной науки.^{363, 368} Применение мероцианинов, благодаря их биполярному строению, весьма перспективно в преобразователях солнечной энергии, поскольку они способны обеспечивать фотогенерацию носителей заряда обоих знаков.¹³⁸ Высокая фотопроводимость материалов на основе мероцианинов достигается благодаря тому, что при фотогенерации подвижными являются и дырки, и электроны, а их рекомбинация в молекулах красителя затруднена. Кроме того, у мероцианинов фотопроводимость увеличивается еще и в силу того, что подвижные носители заряда при их разделении удаляются друг от друга, тогда как у ионных красителей противоион сильно удерживает возле себя фотогенерированный носитель заряда.

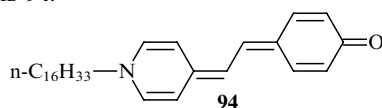
Обнаружено увеличение фотопроводимости пленок поли(*N*-эпоксипропилкарбазола) (ПЭПК) с добавками мероцианиновых красителей по мере возрастания их степени сольватохромии.^{369, 370} Наибольший эффект достигается у мероцианинов с положительной сольватохромией, а наименьший — в случае отрицательной сольватохромии. Показано, что более выраженное биполярное строение возбужденного состояния первых (по сравнению с последними) увеличивает вероятность захвата электрона красителем с молекулы ПЭПК с образованием катион-радикала карбазола, который обуславливает дырочную проводимость полимера.

С целью создания новых материалов, обладающих фотопроводимостью в ближней ИК-области спектра, получены полимерные композиции, содержащие в качестве сенсibilизатора мероцианины **54c** и **93**.^{371, 372} Эти красители поглощают свет в ближней ИК-области спектра, причем их электронное строение приближается к структуре **A2**. Поэтому они обладают узкой интенсивной полосой поглощения в указанном диапазоне. По своим спектральным характеристикам мероцианин **93** приближается к соответствующему симметричному катионному трикарбоцианину с двумя концевыми индольными фрагментами,³⁷¹ однако как сенсibilизатор для органических фотополупроводников лишен недостатков последнего, которые связаны прежде всего с темновыми токами проводимости, характерными для ионных красителей.¹³⁸



Мероцианины используются как компонент активной среды фотоэлементов,^{138, 373, 374} но чаще — как сенсibilизаторы, расширяющие диапазон чувствительности других материалов для фотоэлементов, например TiO_2 .^{24, 375–390}

Известны примеры термоэлементов, рабочим материалом которых служат мероцианины,³⁹¹ например краситель **94**.



Такой элемент при нагревании до 65°C дает ток с напряжением до 310 мВ.

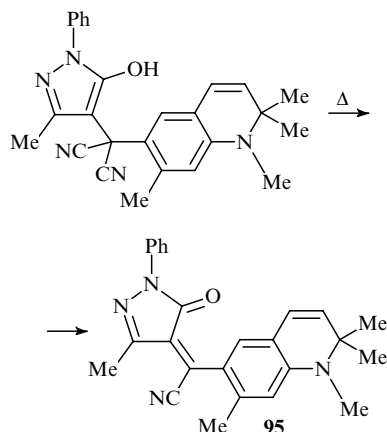
Сенсибилизирующие свойства мероцианинов нашли применение в электрохимии и фотокатализе. Сенсибилизация полупроводниковых пористых электродов (TiO_2 , In_2O_3) существенно изменяет их потенциал, позволяя, например, проводить электролиз воды при более низком напряжении.^{145, 251, 392, 393}

В перспективе могут найти применение электролюминесцентные свойства мероцианинов,^{111, 120, 394} которые обусловлены способностью их молекул как принимать, так и отдавать электрон, образуя соответственно анион- и катион-радикалы. На основании исследований фотолуминесценции и вольт-амперных характеристик пленок мероцианинов их электролюминесцентные свойства объяснены рекомбинацией противоположно заряженных ион-радикалов.

Процессы образования и последующей рекомбинации пар электрон–дырка в полимерных пленках лежат в основе создания голографических регистрирующих сред (ГРС). В качестве центров фотогенерации ГРС содержат системы с переносом заряда, в которых донорные и акцепторные молекулы (или их фрагменты) либо образуют между собой аддукт, либо химически связаны изолирующими полиметиленовыми группами или системой сопряженных π -связей.¹³⁸ К последнему типу ГРС принадлежат и мероцианины. Голографические регистрирующие среды на основе мероцианинов предназначены для записи голограмм фототермопластическим способом; мероцианины имеют узкую, интенсивную спектральную полосу и высокую голографическую чувствительность и поэтому более предпочтительны в качестве центров фотогенерации для ГРС, чем внутри- и межмолекулярные комплексы с переносом заряда. Значительная интенсивность и селективность оптического поглощения в видимом диапазоне спектра (например, для мероцианина **39c**) обеспечивает высокую голографическую чувствительность и не требует специальных мер защиты ГРС от внешней засветки.³⁹⁵ Фотофизические свойства таких ГРС не зависят от условий приготовления пленок, а скрытое электростатическое изображение формируется во время экспонирования даже без предварительной зарядки в коронном разряде. При этом достигается высокая оптическая однородность ГРС, а передаточные характеристики, отношение сигнал/шум и цикличность работы ГРС определяются термопластическими и реологическими свойствами полимерной матрицы.¹³⁸

4. Другие области применения мероцианинов

Зависимость электронных спектров мероцианинов от температуры также нашла практическое применение. Некоторые термохромы используют для защиты ценных бумаг,²⁶² в термопечати и других термографических процессах. При этом иногда используется не само явление термохромии, а инициированное нагреванием химическое превращение. В этом случае к материалам предъявляются достаточно жесткие требования: 1) высокая скорость превращения предшественника в краситель; 2) возможность механического или химического инициирования; 3) устойчивость к выцветанию. Этот вопрос достаточно подробно рассмотрен в работе³⁹⁶. Для термопечати, например, используется следующее превращение:



Неокрашенный предшественник отщепляет молекулу HCN и превращается в краситель желтого цвета.

Несколько работ посвящены изучению индуцированной мероцианинами фотополимеризации.^{397–399}

До последнего времени мероцианины были известны прежде всего как сольватохромные и термохромные соединения. Однако обнаружено,^{369,400} что длинноволновые полосы электронного поглощения мероцианинов чувствительны к действию внешнего электрического поля, т.е. эти красители обладают электрохромией. Причем сдвиг полос происходит в противоположных направлениях у мероцианинов с разным знаком сольватохромии. Электрохромия обусловлена изменением вклада биполярной и нейтральной граничных структур в основном и возбужденном состояниях, т.е. связана с внутримолекулярным перераспределением заряда при приложении электрического поля. Однако благодаря биполярности мероцианинов она может быть обусловлена также изменением ориентации их молекул в электрическом поле.⁴⁰¹ Следует ожидать, что возможность управлять оптическими свойствами мероцианинов посредством внешнего электрического поля откроет новые сферы практического применения этих красителей.

V. Заключение

Дальнейшее развитие синтетической химии мероцианинов будет осуществляться в двух направлениях: разработка новых синтетических методов и получение соединений с заданными свойствами. Представляется перспективным объединение в одной молекуле фрагмента мероцианина и других функциональных групп, поскольку уже показано, что такие соединения обладают новыми полезными свойствами.

Особый интерес для исследователей представляют мероцианины с относительно длинной полиметиновой цепью. Изучение полиен-полиметиновых переходов в этих соединениях должно дать дополнительную информацию о такой важной проблеме, как теория цветности. Дело в том, что у симметричных полиметиновых красителей при значительном увеличении длины ПЦ происходит нарушение выравнивания распределения электронной плотности в хромофоре.⁴⁰² Данный эффект, так называемый коллапс симметрии, нашел объяснение в ряде квантово-химических расчетов.⁴⁰³ А молекулы мероцианинов *a priori* несимметричны; следовательно, для них подобное вырождение симметрии не должно наблюдаться, и теоретически достижение идеального полиметинового состояния A2 возможно для них и в случае весьма длинной ПЦ. Однако при моделировании таких молекул

следует учитывать тот факт, что с увеличением длины ПЦ заметно растет вклад неполярной полиеновой структуры A1. Поэтому для достижения «цианинового предела» в длинноцепочечных мероцианинах нужно подбирать терминальные группы с ярко выраженными донорно-акцепторными свойствами. Интерес к длинноцепочечным мероцианинам связан также с возможностью создания новых соединений с сильным сольватохромным эффектом, которые обладают значительно большей интенсивностью спектральных полос, чем бетани Райхардта.

Мероцианины с длинной ПЦ представляют интерес и как глубокоокрашенные красители, которые интенсивно поглощают свет в ближней ИК-области спектра, соответствующей диапазону работы наиболее важных оптоэлектронных устройств. Создание таких красителей важно для усовершенствования солнечных батарей, так как целенаправленным подбором мероцианина достигается не только необходимый тип проводимости для получения фотовольтаического эффекта, но и эффективное поглощение в максимуме спектра излучения Солнца.

До сих пор основным методом исследования электронного строения мероцианинов остаются электронные спектры поглощения и люминесценции. Эти исследования проводятся в растворах, а электронное строение красителей может существенно изменяться в поле растворителя.⁷ Получить достоверные электронные спектры в твердом состоянии проблематично из-за искажения спектров в результате расщепления электронных уровней под действием сильных межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Этих недостатков лишены ИК-спектры. Однако они малоинформативны из-за близости частот колебаний связей C=C, C=N, C=O основных хромофорных фрагментов большинства мероцианинов. Пространственная структура молекул красителя в кристалле также может искажаться под влиянием кристаллического поля. Перевод мероцианинов в газовую фазу затруднен. Высокая температура возгонки вызывает либо разложение красителя, либо термохромные эффекты (сдвиг и изменение формы и интенсивности спектральных полос). Нежелательных побочных процессов можно избежать, если регистрировать спектры охлажденных молекул в парах с использованием метода сверхзвуковой струи.^{404–406} Этот метод способен дать качественно новую информацию об электронном строении основного и возбужденного состояний мероцианинов, о характере ММВ при переходе от газа к раствору, о каналах дезактивации электронно-возбужденных состояний. К сожалению, до настоящего времени этот метод для мероцианинов не применялся.

Что касается квантово-химических расчетов молекул мероцианинов, очевидно, их прогресс связан с широким применением неэмпирических методов расчета, а также с адекватным моделированием сольватной оболочки, что в принципе достижимо для современных вычислительных кластеров.

Учитывая разнообразие практического применения мероцианинов, а также уникальность их спектрально-люминесцентных, нелинейно-оптических и электрофизических свойств, можно предположить, что они станут перспективными компонентами современных наноконструктивных и гибридных материалов.⁴⁰⁷ В настоящее время можно отметить усиливающийся интерес к использованию мероцианинов в альтернативных источниках энергии и расширение сферы их применения в различных НЛО-технологиях.

Литература

1. F.M.Hamer. *The Cyanine Dyes and Related Compounds*. Interscience, New York; London, 1964
2. G.E.Ficken. In *The Chemistry of Synthetic Dyes*. (Ed. K.Venkataraman). Academic Press, New York, 1971. P. 212
3. И.И.Левкоев. *Органические вещества в фотографических процессах. (Избранные труды)*. Наука, Москва, 1982
4. Б.И.Шапиро. *Успехи химии*, **66**, 278 (1997)
5. A.Mishra, R.K.Behera, P.K.Behera, B.K.Mishra, G.B.Behera. *Chem. Rev.*, **100**, 1973 (2000)
6. *Functional Organic Materials. Syntheses, Strategies and Applications. Vol. 1.* (Eds T.J.J.Müller, U.H.F.Bunz). Wiley, New York, 2007
7. G.Bach, S.Daehne. In *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Vol. IVB*. (Ed. M.Sainsbury). Elsevier, Amsterdam, 1997. Ch. 15. P. 383
8. J.Fabian, N.Nakazami, M.Matsuoka. *Chem. Rev.*, **92**, 1197 (1992)
9. *Functional Dyes*. (Ed. S.-H.Kim). Elsevier, New York, 2006
10. V.Z.Shirinian, A.A.Shimkin. In *Heterocyclic Polymethine Dyes. (Topics in Heterocyclic Chemistry. Vol. 14)*. (Ed. R.R.Gupta). Springer-Verlag, Berlin, 2008. P. 75
11. А.А.Ищенко. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*. Наукова думка, Киев, 1994
12. А.А.Ishchenko. *Pure Appl. Chem.*, **80**, 1525 (2008)
13. А.А.Ishchenko. *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 744 (2002)
14. J.Griffiths. *Chimia*, **45**, 304 (1991)
15. J.Griffiths. In *Chemistry of Functional Dyes*. (Eds Z.Yoshida, Y.Shirota). Mita Press, Tokyo, 1993. P. 1
16. R.A.Ganeev, R.I.Tugushev, A.A.Ishchenko, N.A.Derevyanko, A.I.Ryasnyansky, T.Usmanov. *Appl. Phys. B*, **76**, 683 (2003)
17. S.Dähne, S.Kulpe. *Structural Principles of Unsaturated Organic Compounds*. Akademie-Verlag, Berlin, 1977
18. А.И.Киприанов. *Успехи химии*, **40**, 1283 (1971)
19. А.А.Ищенко. *Успехи химии*, **60**, 1708 (1991)
20. А.Д.Качковский. *Успехи химии*, **66**, 715 (1997)
21. А.В.Кулинич, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2726 (2005)
22. А.В.Кулинич, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко. *Журн. общ. химии*, **76**, 1503 (2006)
23. S.-Y.Park, S.-W.Oh. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 569 (2003)
24. T.Horiuchi, H.Miura, S.Uchida. *Chem. Commun.*, 3036 (2003)
25. F.Wuerthner. *Synthesis*, 2103 (1999)
26. F.Wuerthner, S.Yao. *J. Org. Chem.*, **68**, 8943 (2003)
27. A.J.Kay, A.D.Woolhouse, G.J.Gainsford, T.G.Haskell, T.H.Barnes, I.T.McKinnie, C.P.Wyss. *J. Mater. Chem.*, **11**, 996 (2001)
28. A.J.Kay, A.D.Woolhouse, G.J.Gainsford, T.G.Haskell, C.P.Wyss, S.M.Giffin, I.T.McKinnie, T.H.Barnes. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2271 (2001)
29. K.Kimura, M.Nakamura, H.Sakamoto, R.M.Uda, M.Sumida, M.Yokoyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 209 (2003)
30. A.Toutchkine, D.-V.Nguyen, K.M.Hahn. *Bioconjugate Chem.*, **18**, 1344 (2007)
31. Ж.А.Красная, А.С.Татиколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1555 (2003)
32. Ж.А.Красная, Ю.В.Смирнова, Л.А.Шведова, А.С.Татиколов, В.А.Кузьмин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1920 (2003)
33. Zh.A.Krasnaya, E.O.Tretyakova, S.G.Zlotin. *Mendeleev Commun.*, **16**, 326 (2006)
34. Ж.А.Красная, Ю.В.Смирнова, А.С.Татиколов, А.В.Колотаев. *Химия гетероцикл. соединений*, 841 (2006)
35. Zh.A.Krasnaya, E.O.Tretyakova, V.V.Kachala, S.G.Zlotin. *Mendeleev Commun.*, **17**, 349 (2007)
36. C.Reidlinger, R.Dworczak, H.Junec. *Dyes Pigm.*, **44**, 219 (2000)
37. Ю.Л.Сломинский, С.В.Попов, А.Д.Качковский. *Журн. общ. химии*, **59**, 459 (1989)
38. S.V.Popov, Yu.L.Slominsky, M.L.Dekhtyar, A.B.Rozhenko. *Dyes Pigm.*, **18**, 151 (1992)
39. Z.Voitenko, M.R.Mazieres, M.Sanchez, J.G.Wolf. *Tetrahedron*, **57**, 1059 (2001)
40. A.I.Tolmachev, Yu.L.Slominskii, A.A.Ishchenko. In *Near Infrared Dyes for High Technology Applications. (NATO ASI Ser.)*. (Eds S.Daehne, U.Resch-Genger, O.S.Wolfbeis). Kluwer, Dordrecht, 1998. P. 385
41. А.И.Киприанов. *Цвет и строение цианиновых красителей*. Наукова думка, Киев, 1979
42. C.-E.Shu, Y.-C.Shu, Z.-H.Gong, S.M.Peng, G.-H.Lec, A.K.-Y.Jen. *Chem. Mater.*, **10**, 3284 (1998)
43. Y.-C.Shu, Z.-H.Gao, C.-F.Shu, E.M.Breitung, R.J.McMahon, G.-H.Lee, A.K.-Y.Jen. *Chem. Mater.*, **11**, 1628 (1999)
44. P.-A.Bouit, G.Wetzel, G.Berginc, B.Loiseaux, L.Toupet, P.Feneyrou, Y.Bretonnière, K.Kamada, O.Maury, C.Andraud. *Chem. Mater.*, **19**, 5325 (2007)
45. Y.-J.Cheng, J.Luo, S.Huang, X.Zhou, Z.Shi, T.-D.Kim, D.H.Bale, S.Takahashi, A.Yick, B.M.Polishak, S.-H.Jang, L.R.Dalton, P.J.Reid, W.H.Steier, A.K.-Y.Jen. *Chem. Mater.*, **20**, 5047 (2008)
46. U.Lawrentz, W.Grahn, K.Lukaszuk, C.Klein, R.Wortmann, A.Feldner, D.Scherer. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 1573 (2002)
47. L.Viteva, T.Gospodova, J.Rashkova, I.Abrahams, I.Timtcheva, S.Simova, M.-R.Mazieres, J.-G.Wolf. *Eur. J. Org. Chem.*, 3102 (2007)
48. А.В.Кулинич, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко. *J. Photochem. Photobiol., A*, **198**, 119 (2008)
49. E.J.Kim, J.-I.Choe, S.-K.Chang. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7055 (1996)
50. R.Andreu, J.Garín, J.Orduna, R.Alcala, B.Villacampa. *Org. Lett.*, **5**, 3143 (2003)
51. Ю.Л.Брик, Н.Н.Романов, А.В.Туров. *Журн. орг. химии*, **26**, 2591 (1990)
52. А.В.Кулинич, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко. *J. Photochem. Photobiol., A*, **188**, 207 (2007)
53. K.Schmidt, S.Barlow, A.Leclercq, E.Zojer, S.-H.Jang, S.R.Marder, A.K.-Y.Jen, J.-L.Brédas. *J. Mater. Chem.*, **17**, 2944 (2007)
54. V.F.Traven, T.A.Chibisova, A.V.Manaev. *Dyes Pigm.*, **58**, 41 (2003)
55. К.В.Зябрев, А.Я.Ильченко, Ю.Л.Сломинский, А.И.Толмачев. *Укр. хим. журн.*, **72**, 56 (2006)
56. A.O.Gerasov, M.P.Shandura, Yu.P.Kovtun. *Dyes Pigm.*, **79**, 252 (2008)
57. G.S.Bahra, J.Griffiths, W.Healy, V.Millar, S.J.Till, J.Till. *Dyes Pigm.*, **28**, 327 (1995)
58. S.Nakatsuji, Y.Ogawa, S.Takeuchi, H.Akutsu, J.Yamada, A.Naito, K.Sudo, N.Yasuoka. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1969 (2000)
59. S.Alias, R.Andreu, M.A.Cerdán, S.Franco, J.Garín, J.Orduna, P.Romero, B.Villacampa. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5299 (2003)
60. J.L.Bahr, G.Kodis, L.Garza. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7124 (2001)
61. S.-H.Kim, S.-J.Lee, S.Y.Park, H.-J.Suh, S.-H.Jin, Y.-S.Gal. *Dyes Pigm.*, **68**, 61 (2006)
62. L.M.Yagupolskii, N.V.Kondratenko, O.I.Chernega, A.N.Chernega, S.A.Buth, Yu.L.Yagupolskii. *Dyes Pigm.*, **79**, 242 (2008)
63. T.Katoh, Y.Inagaki, R.Okazaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3623 (1998)
64. L.Lu, R.J.Lachicotte, T.L.Penner, J.Pearlstein, D.G.Whitten. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8146 (1999)
65. S.Yao, U.Beginn, T.Gress, M.Lysetska, F.Wuerthner. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8336 (2004)
66. T.Farrell, A.R.Manning, T.C.Murphy, T.Meyer-Friedrichsen, J.Heck, I.Asselberghs, A.Persoons. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2365 (2001)

67. T. Farrell, A.R. Manning, G. Mitchell, J. Heck, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, C. Wittenburg, M.H. Prosenc, D. Cunningham, P. McArdle. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1677 (2002)
68. A.J. Moore, A. Chesney, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.F. Kelly, J.A.K. Howard, I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, G. Meshulam, G. Berkovic, Z. Kotler, R. Mazor, V. Khodorkovsky. *Eur. J. Org. Chem.*, 2671 (2001)
69. Y. Liao, B.E. Eichinger, K.A. Firestone, M. Haller, J. Luo, W. Kaminsky, J.B. Benedict, P.J. Reid, A.K.-Y. Jen, L.R. Dalton, B.H. Robinson. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2758 (2005)
70. R.D.A. Hudson, I. Asselberghs, K. Clays, L.P. Cuffe, J.F. Gallagher, A.R. Manning, A. Persoons, K. Wostyn. *J. Organomet. Chem.*, **637–639**, 435 (2001)
71. R. Andreu, M.J. Blesa, L. Carrasquer, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alcalá, J. Casado, M.C. Ruiz Delgado, J.T. López Navarrete, M. Allain. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8835 (2005)
72. S. Aliás, R. Andreu, M.J. Blesa, S. Franco, J. Garín, A. Gragera, J. Orduna, P. Romero, B. Villacampa, M. Allain. *J. Org. Chem.*, **72**, 6440 (2007)
73. S. Aliás, R. Andreu, M.J. Blesa, M.A. Cerdán, S. Franco, J. Garín, C. López, J. Orduna, J. Sanz, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain. *J. Org. Chem.*, **73**, 5890 (2008)
74. C.-F. Shu, W.-J. Tsai, A.K.-Y. Jen. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 6539 (2007)
75. B.W. Domagalska, L. Syper, K.A. Wilk. *Tetrahedron*, **60**, 1931 (2004)
76. L. Viteva, T. Gospodova, Y. Stefanovsky, K. Petrova, I. Timtcheva, M.-R. Mazieres, J.-G. Wolf. *Eur. J. Org. Chem.*, 385 (2004)
77. S.J. Mason, J.L. Hake, J. Nairne, W.J. Cummins, S. Balasubramanian. *J. Org. Chem.*, **43**, 2939 (2005)
78. S.J. Mason, S. Balasubramanian. *Org. Lett.*, **4**, 4261 (2002)
79. J. Isacson, G. Westman. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3207 (2001)
80. M. Dekhtyar, W. Rettig. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1602 (2001)
81. C. Reichardt. *J. Phys. Org. Chem.*, **8**, 761 (1995)
82. A.A. Ishchenko, A.V. Kulinich, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 13629 (2007)
83. S. Dähne. *Chimia*, **45**, 288 (1991)
84. S.R. Marder, J.W. Perry, B.G. Tiemann, C.B. Gorman, S. Gilmour, S.L. Biddle, G. Bourhill. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2524 (1993)
85. G. Bourhill, J.-L. Brédas, L.-T. Cheng, S.R. Marder, F. Meyers, J.W. Perry, B.G. Tiemann. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2619 (1994)
86. F. Meyers, S.R. Marder, B.M. Pierce, J.L. Brédas. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10703 (1994)
87. C.B. Gorman, S.R. Marder. *Chem. Mater.*, **7**, 215 (1996)
88. J. Gao, C. Alhambra. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2962 (1997)
89. S.R. Marder, J.W. Perry, G. Bourhill, C.B. Gorman, B.G. Tiemann, K. Mansour. *Science*, **261**, 186 (1993)
90. S.R. Marder, C.B. Gorman, G. Perry, G. Bourhill, J.L. Brédas. *Science*, **265**, 632 (1994)
91. I.D.L. Albert, T.J. Marks, M.A. Ratner. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9714 (1996)
92. W. Rettig, M. Dekhtyar. *Chem. Phys.*, **293**, 75 (2003)
93. M. Del Zoppo, C. Castiglioni, V. Gerola, P. Zuliani, G. Zerbi. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 308 (1998)
94. L.G.S. Brooker, G.H. Keyes, R.H. Sprague, R.H. VanDyke, E. VanLare, G. VanZandt, F.L. White, H.W.J. Cressman, S.G. Dent Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5332 (1951)
95. Т. Джеймс. *Теория фотографического процесса*. Химия, Ленинград, 1980
96. G.U. Bublitz, R. Ortiz, S.R. Marder, S.G. Boxer. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3365 (1997)
97. G.U. Bublitz, S.G. Boxer. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3988 (1998)
98. H. Kang, A. Facchetti, H. Jiang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, C.L. Stern, Z. Liu, S.-T. Ho, E.C. Brown, M.A. Ratner, T.J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3267 (2007)
99. M. Blanchard-Desce, V. Alain, L. Midrier, R. Wortmann, S. Lebus, C. Glania, P. Krämer, A. Fort, J. Muller, M. Barzoukas. *J. Photochem. Photobiol., A*, **105**, 115 (1997)
100. R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa. *Org. Lett.*, **9**, 2775 (2007)
101. A. Lohr, T. Gress, M. Deppisch, M. Knoll, F. Würthner. *Synthesis*, 3073 (2007)
102. A.V. Kulinich, A.A. Ishchenko, U.M. Groth. *Spectrochim. Acta, Part A*, **68**, 6 (2007)
103. S.L. Bondarev, S.A. Tikhomirov, V.N. Knyukshto, A.A. Turban, A.A. Ishchenko, A.V. Kulinich, I. Ledoux. *J. Lumin.*, **124**, 178 (2007)
104. A.A. Ищенко, A.B. Кулинич, С.Л. Бондарев, В.Н. Кнюкшто. *Оптика и спектроскопия*, **104**, 64 (2008)
105. A.A. Ищенко, A.B. Кулинич, С.Л. Бондарев, В.Н. Кнюкшто. *Журн. общ. химии*, **77**, 1721 (2007)
106. A.V. Kulinich, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto. *J. Photochem. Photobiol., A*, **197**, 40 (2008)
107. A.V. Kulinich, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto. *J. Photochem. Photobiol., A*, **200**, 106 (2008)
108. I. Baraldi, G. Brancolini, F. Momicchioli, G. Ponterini, D. Vanossi. *Chem. Phys.*, **288**, 309 (2003)
109. M. Takayanagi. *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 525 (2002)
110. N.V. Pilipchuk, Yu.P. Piryatinski, G.O. Kachkovsky, Yu.L. Slominskii, O.D. Kachkovsky. *Dyes Pigm.*, **73**, 353 (2007)
111. G. Kwak, S. Wang, M.-S. Choi, H. Kim, K.-H. Choi, Y.-S. Han, Y. Hur, S.-H. Kim. *Dyes Pigm.*, **78**, 25 (2008)
112. A.S. Tatikolov, Zh.A. Krasnaya, L.A. Shvedova, V.A. Kuzmin. *Int. J. Photoenergy*, **2**, 23 (2000)
113. N.S. Dixit, R.A. Mackay. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2928 (1983)
114. R.W. Redmond, I.E. Kochevar, M. Krieg, G. Smith, W.G. McGimpsey. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2773 (1997)
115. D. Mandal, S. Kumar Pal, D. Sukul, K. Bhattacharyya. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8156 (1999)
116. S. Sen, D. Sukul, P. Dutta, K. Bhattacharyya. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7495 (2001)
117. A.C. Benniston, P. Matousek, I.E. McCulloch, A.W. Parker, M. Towrie. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 4347 (2003)
118. S.T. Abdel-Halim, M.K. Awad. *J. Mol. Struct.*, **754**, 16 (2005)
119. A. Adenier, J.J. Aaron. *Spectrochim. Acta, Part A*, **58**, 543 (2002)
120. V.S. Manzhara, R.D. Fedorovich, A.B. Verbitsky, A.V. Kulinich, A.A. Ishchenko. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **426**, 303 (2005)
121. Ch. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003
122. L.N. Patnaik, B. Sahu. *J. Solution Chem.*, **23**, 1317 (1994)
123. E. Buncel, S. Rajagopal. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 226 (1990)
124. H. Lu, S.C. Rutan. *Anal. Chem.*, **68**, 1381 (1996)
125. D. Citterio, T. Kawada, J. Yagi, T. Ishigaki, H. Hisamoto, S. Sasaki, K. Suzuki. *Anal. Chim. Acta*, **482**, 19 (2003)
126. Y. Shigemitsu, M. Sugimoto, S. Itonaga, K. Komiya, Y. Tominaga. *Dyes Pigm.*, **56**, 167 (2003)
127. P. Flores, M.C. Rezende, F. Jara. *Dyes Pigm.*, **62**, 277 (2004)
128. P. Kumar Das, R. Pramanik, D. Banerjee, S. Bagchi. *Spectrochim. Acta, Part A*, **56**, 2763 (2000)
129. К. Бургрер. *Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах*. Мир, Москва, 1984
130. J.O. Morley, R.M. Morley, R. Docherty, M.H. Charlton. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10192 (1997)
131. J.O. Morley, R.M. Morley, A.L. Fitton. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11479 (1998)
132. D.C. Da Silva, I. Ricken, M.A. Silva, V.G. Machado. *J. Phys. Chem.*, **15**, 420 (2002)
133. T. Bevilacqua, D.C. Silva, V.G. Machado. *Spectrochim. Acta, Part A*, **60**, 951 (2004)
134. L. Silva, C. Machado, M.C. Rezende. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 483 (1995)
135. S. Arai, M. Hida, T. Yamagishi. *Dyes Pigm.*, **29**, 263 (1995)

136. J.Catalan, E.Mena, W.Meutermans, J.Elguero. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3615 (1992)
137. J.Catalan. *J. Org. Chem.*, **62**, 8231 (1997)
138. Н.А.Давиденко, А.А.Ищенко, Н.Г.Кувшинский. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей*. Наукова думка, Киев, 2005
139. P.Mach, J.Urban, J.Leszczynski. *Int. J. Quantum Chem.*, **75**, 741 (1999)
140. P.Mach, J.Urban, J.Leszczynski. *Int. J. Quantum Chem.*, **87**, 265 (2002)
141. M.M.Martin, P.Plaza, Y.H.Meyer. *Chem. Phys.*, **192**, 367 (1995)
142. A.Maciejewski, R.Naskrecki, M.Lorenc, M.Ziolek, J.Karolczak, J.Kubicki, M.Matysiak, M.Szymanski. *J. Mol. Struct.*, **555**, 1 (2000)
143. С.С.Чуносова, В.А.Светличный, Ю.П.Мешалкин. *Квант. электроника*, **35**, 1 (2005)
144. A.C.Benniston, A.Harriman. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1841 (1998)
145. M.O.Lenz, J.Wachtveitl. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11973 (2008)
146. A.C.Benniston, A.Harriman, S.L.Howell, P.Li, D.P.Lydon. *J. Org. Chem.*, **72**, 888 (2007)
147. Y.V.Ilichev, W.Kühnle, K.A.Zachariasse. *Chem. Phys.*, **211**, 441 (1996)
148. C.Aliaga, J.S.Galdames, M.C.Rezende. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1265 (1999)
149. E.Abraham, J.Oberlé, G.Jonusauskas, R.Lapouyade, C.Rulhière. *J. Photochem. Photobiol., A*, **105**, 101 (1997)
150. M.Szczepana, W.Rettig, Y.L.Bricks, Yu.L.Slominski, A.I.Tolmachev. *J. Photochem. Photobiol., A*, **124**, 75 (1999)
151. I.Baraldi, S.Ghelli, Zh.A.Krasnaya, F.Momicchioli, A.S.Tatkolov, D.Vanossi, G.Ponterini. *J. Photochem. Photobiol., A*, **105**, 297 (1997)
152. K.Saito. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6579 (1999)
153. M.Dekhtyar, W.Rettig. *J. Photochem. Photobiol., A*, **125**, 57 (1999)
154. K.J.Dennis, T.Luong, M.L.Reshwan, M.J.Minch. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8328 (1993)
155. E.Hammam, A.M.El-Nahas. *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 9739 (1998)
156. P.Burk, K.Sillar, I.A.Koppel. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **543**, 223 (2001)
157. H.Braatz, S.Hecht, H.Seifert, S.Helm, J.Bendig, W.Rettig. *J. Photochem. Photobiol., A*, **123**, 99 (1999)
158. N.Marcotte, S.Fery-Forgues. *J. Photochem. Photobiol., A*, **130**, 133 (2000)
159. M.Dekhtyar, W.Rettig, M.Szczepan. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1129 (2000)
160. I.Baraldi, F.Momicchioli, G.Ponterini, A.S.Tatkolov, D.Vanossi. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 979 (2003)
161. A.C.Benniston, A.Harriman, C.McAvoy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 519 (1998)
162. Y.Onganer, M.Yin, D.R.Bessire, E.L.Quitevis. *J. Phys. Chem.*, **97**, 2344 (1993)
163. B.Cunderlkova, L.Sikurova. *Chem. Phys.*, **263**, 415 (2001)
164. E.L.Quitevis, A.H.Marcus, M.D.Fayerfi. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5762 (1993)
165. D.R.Bessiret, E.L.Quitevis. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13083 (1994)
166. M.Vedamuthu, S.Singh, Y.Onganer, D.R.Bessire, M.Yin, E.L.Quitevis, G.W.Robinson. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11907 (1996)
167. A.Ch.Khazraji, S.Hotchandani, S.Das, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4693 (1999)
168. A.C.Benniston, A.Harriman, K.S.Gulliya. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 953 (1994)
169. A.Harriman. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2415 (1991)
170. A.C.Benniston, K.S.Gulliya, A.Harriman. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2491 (1997)
171. W.Leng, F.Würthner, A.Myers Kelley. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10284 (2004)
172. L.Franco, L.Pasimeni, G.Ponterini, M.Ruzzia, U.Segre. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1736 (2001)
173. S.Kuroda, K.Ikegami, Y.Tabe, K.Saito, M.Saito, M.Sugi. *Phys. Rev. B*, **43**, 2531 (1991)
174. P.Choppinet, L.Jullien, B.Valeur. *Chem. – Eur. J.*, **5**, 3666 (1999)
175. S.E.Sheppard, H.R.Brigham. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 380 (1944)
176. C.T.Martins, M.S.Lima, O.A.El Seoud. *J. Org. Chem.*, **71**, 9068 (2006)
177. С.Л.Бондарев, В.Н.Кнюкшто, А.А.Турбан, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич. *Журн. прикл. спектроскопии*, **73**, 26 (2006)
178. А.А.Ищенко, А.В.Кулинич, С.Л.Бондарев, В.Н.Кнюкшто, А.А.Турбан. *Оптика и спектроскопия*, **101**, 95 (2006)
179. С.Л.Бондарев, В.Н.Кнюкшто, А.А.Турбан, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич. В кн. *Лазерная физика и оптические технологии. Ч. 2. (Материалы VI Междунар. конф.)*. Гродно, 2006. С. 16
180. S.F.Alberti, J.Echave. *Chem. Phys.*, **223**, 183 (1997)
181. P.C.Ray. *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 269 (2004)
182. W.-G.Han, T.Liu, F.Himo, A.Touchkine, D.Bashford, K.M.Hahn, L.Noodleman. *ChemPhysChem*, **4**, 1084 (2003)
183. R.B.De Alencastro, J.D.Da Motta Neto. *Int. J. Quantum Chem.*, **85**, 529 (2001)
184. T.Vrevena, B.Mennucci, C.O.Silva, K.Morokuma, J.Tomasi. *J. Chem. Phys.*, **115**, 62 (2001)
185. C.Aliaga, J.S.Galdames, M.C.Rezende. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1055 (1997)
186. T.Liu, W.-G.Han, F.Himo, G.M.Ullmann, D.Bashford, A.Touchkine, K.M.Hahn, L.Noodleman. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 3545 (2004)
187. A.Touchkine, W.-G.Han, M.Ullmann, T.Liu, D.Bashford, L.Noodleman, K.M.Hahn. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 10849 (2007)
188. J.A.Soroka, K.B.Soroka. *J. Phys. Org. Chem.*, **10**, 647 (1997)
189. S.Y.Bae, B.R.Arnold. *J. Phys. Org. Chem.*, **17**, 187 (2004)
190. G.A.Rosquete, J.Fabian. *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.*, **341**, 631 (1999)
191. M.C.Zerner, C.Reidlinger, W.M.F.Fabian, H.Junek. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **543**, 129 (2001)
192. N.V.Pilipchuk, G.O.Kachkovsky, Yu.L.Slominskii, O.D.Kachkovsky. *Dyes Pigm.*, **71**, 1 (2006)
193. A.Botrel, B.Aboab, F.Corre, F.Tonnard. *Chem. Phys.*, **194**, 101 (1995)
194. V.Luzhkov, A.Warshel. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4491 (1991)
195. S.T.Abdel-Halim. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 55 (1993)
196. J.Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (3rd Ed.). Springer-Verlag, Berlin, 2006
197. H.R.Luss, D.L.Smith. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 998 (1973)
198. F.Würthner, S.Yao, B.Heiseb, C.Tschierske. *Chem. Commun.*, 2260 (2001)
199. B.Kahr, R.W.Gurney. *Chem. Rev.*, **101**, 893 (2001)
200. A.Gleren, V.Lamm. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 844 (1982)
201. B.Illien, P.Jehan, A.Botrel, A.Darchen, I.Ledoux, J.Zyss, P.Le Maguères, L.Ouahab. *New J. Chem.*, **22**, 633 (1998)
202. А.В.Кулинич, А.А.Ищенко, С.В.Шишкина, И.С.Коновалова, О.В.Шишкин. *Журн. структ. химии*, **48**, 971 (2007)
203. R.Radeglia, G.Engelhardt, E.Lippmaa, T.Pehk, K.-D.Nolte, S.Dähne. *Org. Magn. Reson.*, **4**, 571 (1972)
204. M.C.Rezende, P.Flores, J.Guerrero, L.Villarroel. *Spectrochim. Acta, Part A*, **60**, 1637 (2004)
205. R.Radeglia. *Z. Chem.*, **15**, 355 (1975)
206. R.Radeglia, R.Wolff, B.Bornowski, S.Dähne. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **261**, 502 (1980)
207. G.Scheibe, W.Seiffert, G.Hohlneicher, C.Jutz, H.J.Springer. *Tetrahedron Lett.*, 5053 (1966)
208. R.Radeglia, S.Dähne. *J. Mol. Struct.*, **5**, 399 (1970)
209. J.-P.J.Besse, A.M.Samat, J.Y.Le Gall, R.J.Guglielmetti, A.J.Le Beuze. *Org. Magn. Reson.*, **11**, 493 (1978)
210. L.A.Shvedova, A.S.Tatkolov, V.I.Sklyarenko, Zh.A.Krasnaya. *Int. J. Photoenergy*, **7**, 125 (2005)
211. Л.А.Шведова, А.С.Татиколов, Ж.А.Красная. *Химия выс. энергий*, **40**, 444 (2006)

212. Л.А.Шведова, А.С.Татиколов, А.С.Пашков, В.Я.Артюхов, Ж.А.Красная. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1954 (2007)
213. Б.И.Шапиро. *Рос. нанотехнол.*, **3**, 72 (2008)
214. S.I.Kuroda. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 181 (2004)
215. P.Millie, F.Momicchioli, D.Vanossi. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9621 (2000)
216. M.Kussler, H.Balli. *Helv. Chim. Acta*, **72**, 17 (1989)
217. A.Miyata, D.Heard, Y.Unuma, Y.Higashigaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 999 (1993)
218. Y.Aritoshi, K.Nitta, Y.Ueda, Z.Ji. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **377**, 145 (2002)
219. K.Ikegami, S.Kuroda. *Chem. Phys.*, **295**, 205 (2003)
220. K.Ikegami, C.Mingotaud, M.J.Lan. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11261 (1999)
221. N.Kato, H.Aida, Y.Uesu. *J. Korean Phys. Soc.*, **32**, 1076 (1998)
222. A.Y.Matsuura, T.Obayashi, H.Kondoh, T.Ohta, H.Oji, N.Kosugi, K.Sayama, H.Arakawa. *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 133 (2002)
223. Б.И.Шапиро. *Успехи химии*, **75**, 484 (2006)
224. A.Yamaguchi, N.Kometani, Y.Yonezawa. *Thin Solid Films*, **513**, 125 (2006)
225. Y.Hamanaka, H.Kurasawa, A.Nakamura, Y.Uchiyama, K.Marumoto, S.Kuroda. *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 233 (2002)
226. Y.Hamanaka, O.Kawasaki, T.Yamauchi, A.Nakamura. *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 47 (2003)
227. A.Yamaguchi, A.Yoshida, N.Kometani, Y.Yonezawa. *Colloids Surf., A*, **284–285**, 217 (2006)
228. J.Miyata, S.Morita, Y.F.Miura, M.Sugi. *Colloids Surf., A*, **284–285**, 509 (2006)
229. N.Kato, K.Saito, Y.Uesu. *Colloids Surf., A*, **198–200**, 173 (2002)
230. N.Kato, K.Saito, T.Serata, H.Aida, Y.Uesu. *J. Chem. Phys.*, **115**, 1473 (2001)
231. Á.Gil, I.Aristegui, A.Suárez, I.Sáñez, D.Möbius. *Langmuir*, **18**, 8527 (2002)
232. M.Kushida, Y.Imaizumi, K.Harada, K.Sugita. *Thin Solid Films*, **516**, 2586 (2008)
233. F.Nüesch, M.Grätzel. *Chem. Phys.*, **193**, 1 (1995)
234. M.Kasha, H.R.Rawls, M.A.El-Bayoumi. *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371 (1965)
235. N.Kato, K.Yuasa, T.Araki, I.Hirosawa, M.Sato, N.Ikeda, K.Iimura, Y.Uesu. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 136404 (2005)
236. T.Wakamatsu, S.Odauchi. *Appl. Opt.*, **42**, 6929 (2003)
237. Y.Hirano, Y.F.Miura, M.Sugi, T.Ishii. *Colloids Surf., A*, **198–200**, 37 (2002)
238. K.Ikegami. *Curr. Appl. Phys.*, **6**, 813 (2006)
239. S.Morita, Y.F.Miura, M.Sugi, Y.Hirano. *J. Appl. Phys.*, **94**, 4368 (2003)
240. Y.Hirano, T.N.Murakami, Y.K.Nakamura, Y.Fukushima, Y.Tokuoka, N.Kawashima. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5528 (2004)
241. K.Ikegami. *J. Chem. Phys.*, **121**, 2337 (2004)
242. M.Matsumoto, T.Nakazawa, R.Azumi, H.Tachibana, Y.Yamanaka, H.Sakai, M.Abe. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11487 (2002)
243. N.Kato, M.Yamamoto, K.Itoh, Y.Uesu. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11917 (2003)
244. K.Itoh, K.Hayashi, Y.Hamanaka, M.Yamamoto. *Langmuir*, **8**, 140 (1992)
245. R.A.Hall, P.J.Thistlethwaite, F.Grieser. *Langmuir*, **10**, 3743 (1994)
246. H.-K.Shin, Y.-S.Kwon. *Opt. Mater.*, **21**, 401 (2002)
247. H.C.Yoon, J.H.Son, J.M.Kim, Y.S.Kwon. *Opt. Mater.*, **21**, 407 (2002)
248. Y.Hirano, S.Tateno, Y.Yamashita, Y.Ozaki. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 14158 (2008)
249. F.Nüesch, J.E.Moser, V.Shklover, M.Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5420 (1996)
250. T.Araki, E.Ito, K.Oichi, R.Mitsumoto, M.Sei, H.Oji, Y.Yamamoto, Y.Ouchi, K.Seki, Y.Takata, K.Edamatsu, T.Yokoyama, T.Ohta, Y.Kitajima, S.Watanabe, K.Yamashita, T.Tani. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10378 (1997)
251. K.Sayama, S.Tsukagoshi, K.Hara, Y.Ohga, A.Shinpou, Y.Abe, S.Suga, H.Arakawa. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1363 (2002)
252. K.Fujita, M.Hara, H.Sasabe, W.Knoll. *Langmuir*, **14**, 7456 (1998)
253. А.С.Татиколов, Ж.А.Красная, Л.А.Шведова, В.А.Кузьмин. *Журн. науч. прикл. фотогр. кинематогр.*, **46**, 34 (2001)
254. Е.Н.Ушаков, М.В.Алфимов, С.П.Громов. *Успехи химии*, **77**, 39 (2008)
255. J.A.Delaire, K.Nakatani. *Chem. Rev.*, **100**, 1817 (2000)
256. G.Berkovic, V.Krongauz, V.Weiss. *Chem. Rev.*, **100**, 1741 (2000)
257. K.Kimura, H.Sakamoto, M.Nakamura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 225 (2003)
258. S.Abe, Y.Nishimura, I.Yamazaki, N.Ohta. *Chem. Lett.*, **28**, 165 (1999)
259. P.Plaza, I.Leray, P.Changenet-Barret, M.M.Martin, B.Valeur. *ChemPhysChem*, **3**, 668 (2002)
260. Y.Onai, M.Mamiya, T.Kiyokawa, K.Okuwa, M.Kobayashi, H.Shinohara, H.Sato. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9499 (1993)
261. A.Garcia, M.Marquez, T.Cai, R.Rosario, Z.Hu, D.Gust, M.Hayes, S.A.Vail, Ch.-D.Park. *Langmuir*, **23**, 224 (2007)
262. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 1. Photochromic Families.* (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Springer-Verlag, Berlin, 1999
263. J.D.Winkler, C.M.Bowen, V.Michelet. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3237 (1998)
264. A.C.Benniston, J.Fortage. *Tetrahedron Lett.*, **49**, 4292 (2008)
265. K.Kinashi, Y.Harada, Y.Ueda. *Thin Solid Films*, **516**, 2532 (2008)
266. V.A.Barachevsky. *Opt. Mem. Neural Netw.*, **6**, 17 (1997)
267. V.A.Barachevsky. *J. Photochem. Photobiol., A*, **196**, 180 (2008)
268. A.K.Chibisov, H.J.Goerner. *J. Photochem. Photobiol., A*, **105**, 261 (1997)
269. H.Goerner. *Chem. Phys.*, **222**, 315 (1997)
270. S.Yagi, K.Maeda, H.Nakazumi. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2991 (1999)
271. A.K.Chibisov, H.Goerner. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4305 (1997)
272. H.Goerner. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 381 (1998)
273. T.Haupl, T.Zimmermann, R.Hermann, O.Brede. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6904 (1999)
274. J.Hobley, V.Malatesta, R.Millini, L.O.Montanari, P.W.O'Neil. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3259 (1999)
275. M.D.Silverman, C.R.Waters, G.T.Hayman, J.Wigboldus, M.M.Samet, P.I.Lelkes. *Am. J. Physiol.*, **277**, 233 (1999)
276. C.Krause, T.Werner, C.Huber, O.S.Wolfbeis, M.J.P.Leiner. *Anal. Chem.*, **71**, 1544 (1999)
277. H.Hisamoto, H.Tohma, T.Yamada, K.Yamauchi, D.Siswanta, N.Yoshioka, K.Suzuki. *Anal. Chim. Acta*, **373**, 271 (1998)
278. D.Baazov, X.Wang, D.Khananashvili. *Biochemistry*, **38**, 1435 (1999)
279. A.Toutchkine, V.Kraynov, K.Hahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4132 (2003)
280. S.J.Lord, N.R.Conley, H.D.Lee, R.Samuel, N.Liu, R.J.Twieg, W.E.Moerner. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9204 (2008)
281. S.K.Smith, A.R.Farnbach, F.M.Harris, A.C.Hawes, L.R.Jackson, A.M.Judd, R.S.Vest, S.Sanchez, J.D.Bell. *J. Biol. Chem.*, **276**, 22732 (2001)
282. S.Pervaiz. *FASEB J.*, **15**, 612 (2001)
283. M.Kawakami, K.Koya, T.Ukai, N.Tatsuta, A.Ikegawa, K.Ogawa, T.Shishido, L.B.Chen. *J. Med. Chem.*, **40**, 3151 (1997)
284. R.Detty, S.L.Gibson, S.J.Wagner. *J. Med. Chem.*, **47**, 3897 (2004)
285. G.S.Anderson, K.Miyagi, R.W.Sampson, F.Sieber. *J. Photochem. Photobiol., B*, **68**, 101 (2002)
286. G.S.Anderson, I.Tsujino, K.Miyagi, R.Sampson, F.Sieber. *J. Photochem. Photobiol., B*, **69**, 87 (2003)
287. I.Tsujino, G.S.Anderson, F.Sieber. *Photochem. Photobiol.*, **73**, 191 (2001)
288. J.Davila, K.S.Gulliya, A.Harriman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1215 (1989)

289. J.Y.Chen, N.H.Cheung, M.C.Fung, J.M.Wen, W.N.Leung, N.K.Mak. *Photochem. Photobiol.*, **72**, 114 (2000)
290. H.-L.Lee, E.A.Dubikovskaya, H.Hwang, A.N.Semyonov, H.Wang, L.R.Jones, R.J.Twieg, W.E.Moerner, P.A.Wender. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9364 (2008)
291. I.Waczulikova, M.Rozalski, J.Rievaj, K.Nagyova, M.Bryszewska, C.Watala. *Biochim. Biophys. Acta*, **1567**, 176 (2002)
292. B.M.Gadella, R.A.P.Harrison. *Biol. Reproduct.*, **67**, 340 (2002)
293. D.K.Hincha, A.E.Oliver, J.H.Crowe. *Biophys. J.*, **77**, 2024 (1999)
294. I.J.Vereyken, J.A.Kuik, T.H.Evers, P.J.Rijken, B.de Kruijff. *Biophys. J.*, **84**, 3147 (2003)
295. S.Pervaiz, M.A.Seyed, J.L.Hirpara, M.V.Clément, K.W.Loh. *Blood*, **93**, 4096 (1999)
296. L.Sikurova. *Cell Mol. Biol. Lett.*, **7**, 300 (2002)
297. T.Sakai. *Eur. J. Physiol.*, **447**, 280 (2003)
298. S.Pervaiz, J.K.Ramalingam, J.L.Hirpara, M.-V.Clement. *FEBS Lett.*, **459**, 343 (1999)
299. M.Wainwright, J.E.Kristiansen. *Int. J. Antimicrob. Agents*, **22**, 479 (2003)
300. J.Schmidt, R.Schmidt, F.Würthner. *J. Org. Chem.*, **73**, 6355 (2008)
301. C.T.Martins, M.S.Lima, O.A.El Seoud. *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, 1072 (2005)
302. R.W.Redmond, M.B.Srichai, J.M.Bilitz, D.D.Schlomer, M.Krieg. *Photochem. Photobiol.*, **60**, 348 (1994)
303. K.Miyagi, R.W.Sampson, M.Sieber-Blum, F.Sieber. *J. Photochem. Photobiol., B*, **70**, 133 (2003)
304. M.Puyol, C.Encinas, L.Rivera, S.Miltsov, J.Alonso. *Sens. Actuators, B*, **115**, 287 (2006)
305. B.Garcia-Acosta, R.Martinez-Manez, J.V.Ros-Lis, F.Sancenon, J.Soto. *Tetrahedron Lett.*, **49**, 1997 (2008)
306. G.J.Ashwell, K.Skjonnemand, G.A.N.Paxton, D.W.Allen, J.P.L.Mifflin, X.Li. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1351 (2001)
307. L.A.Ernst, R.K.Gupta, R.B.Mujumdar, A.S.Waggoner. *Cytometry*, **10**, 3 (1989)
308. G.J.Mohr, F.Lehmann, R.Östereich, I.Murkovic, O.S.Wolfbeis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 284 (1997)
309. I.Bolz, C.Moon, V.Enkelmann, G.Bruncklaus, S.Spange. *J. Org. Chem.*, **73**, 4783 (2008)
310. H.Hisamoto, Y.Manabe, H.Yanai, H.Tohma, T.Yamada, K.Suzuki. *Anal. Chem.*, **70**, 1255 (1998)
311. T.Sakata, D.K.Jackson, S.Mao, G.Marriott. *J. Org. Chem.*, **73**, 227 (2008)
312. M.M.Martin, P.Plaza, Y.H.Meyer, F.Badaoui, J.Bourson, J.-P.Lefèvre, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6879 (1996)
313. H.Sakamoto, T.Yokohata, T.Yamamura, K.Kimura. *Anal. Chem.*, **74**, 2522 (2002)
314. Yu.P.Kovtun, Ya.O.Prostota, M.P.Shandura, Ye.M.Poronik, A.I.Tolmachev. *Dyes Pigm.*, **60**, 215 (2004)
315. R.Cegielski. *Dyes Pigm.*, **62**, 213 (2004)
316. G.O.Kachkovskiy, M.P.Shandura, A.B.Drapaylo, J.L.Slominskii, O.I.Tolmachev, V.I.Kalchenko. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **56**, 315 (2006)
317. S.Yagi, S.Nakamura, D.Watanabe, H.Nakazumi. *Dyes Pigm.*, **80**, 98 (2009)
318. W.Ke, H.Xu, X.Liu, X.Luo. *Heterocycles*, **53**, 1821 (2000)
319. N.Marcotte, S.Fery-Forgues, D.Lavabre, S.Marguet, V.G.Pivovarenko. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3163 (1999)
320. H.Asanuma, K.Shirasuka, T.Yoshida, T.Takarada, X.Liang, M.Komiyama. *Chem. Lett.*, **30**, 108 (2001)
321. J.S.McCaughan. *Drugs Aging*, **15**, 49 (1999)
322. А.Ю.Толбин, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефиоров. *Успехи химии*, **77**, 460 (2008)
323. В.Н.Немыкин, И.Н.Третьякова, С.В.Волков, В.Д.Ли, Н.Г.Мехрякова, О.Л.Калия, Е.А.Лукьянец. *Успехи химии*, **69**, 355 (2000)
324. J.M.Gonzalez-Manas, P.Kaschny, F.M.Goni. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10650 (1994)
325. C.Schweitzer, R.Schmidt. *Chem. Rev.*, **103**, 1685 (2003)
326. S.Beckmann, K.-H.Etzbach, P.Krämer, R.Matschiner, A.J.Schmidt, P.Schuhmacher, R.Sens, G.Seybold, R.Wortmann, F.Würtner. *Adv. Mater.*, **11**, 536 (1999)
327. S.R.Marder. *Chem. Commun.*, 131 (2006)
328. B.Champagne, T.Legrand, E.A.Perpete, O.Quinet, J.-M.Andre. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63**, 1295 (1998)
329. L.Dalton, A.Harper, A.Ren, F.Wang, G.Todorova, J.Chen, C.Zhang, M.Lee. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 8 (1999)
330. M.Dekhtyar, V.Rozenbaum. *Int. Electr. J. Mol. Design*, **5**, 168 (2006)
331. G.Chen, S.Mukamel. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11080 (1996)
332. P.G.Lacroix, C.Lepetit, J.C.Daran. *New J. Chem.*, **25**, 451 (2001)
333. С.Л.Бондарев, С.А.Тихомиров, В.Н.Кнюкшто, А.А.Турбан, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич. *Оптика и спектроскопия*, **99**, 55 (2005)
334. Y.Liu, Y. Liu, D.Zhang, H.Hu, C.Liu. *J. Mol. Struct.*, **570**, 43 (2001)
335. *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics. (ACS Symp. Ser. Vol. 601)*. (Eds G.A.Lindsay, K.D.Singer). American Chemical Society, Washington, DC, 1995
336. B.R.Cho, J.T.Je, S.J.Lee, S.H.Lee, H.S.Kim, S.J.Jeon, O.K.Song, C.H.Wang. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2141 (1996)
337. R.Ortiz, S.R.Marder, L.-T.Cheng, B.G.Tiemann, S.Cavagnero, C.Ziller. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2263 (1994)
338. H.Yao, C.Hohle, P.Strohriegel, F.Wuerthner. *Synthesis*, 1143 (2002)
339. F.Würthner, R.Wortmann, R.Matschiner, K.Lukaszuk, K.Meerholz, Y.De Nardin, R.Bittner, C.Bräuchle, R.Sens. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2765 (1997)
340. F.Pan, M.S.Wong, V.Gramlich, C.Bosshard, P.Günter. *Chem. Commun.*, 1557 (1996)
341. F.Würthner, S.Yao, J.Schilling, R.Wortmann, M.Redi-Abshiro, E.Mecher, F.Gallego-Gomez, K.Meerholz. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2810 (2001)
342. S.Keinan, E.Zoher, J.-L.Bredas, M.A.Ratner, T.J.Marks. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **633**, 227 (2003)
343. M.J.Cho, D.H.Choi, P.A.Sullivan, A.J.P.Akelaitis, L.R.Dalton. *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1013 (2008)
344. M.J.Cho, J.H.Lim, C.S.Hong, J.H.Kim, H.S.Lee, D.H.Choi. *Dyes Pigm.*, **79**, 193 (2008)
345. А.А.Блистанов. *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики*. МИСИ, Москва, 2000
346. U.-W.Grummt, F.Lehmann, S.Rentsch, J.Hein, M.Helbig. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1419 (1999)
347. O.Ostroverkhova, W.E.Moerner. *Chem. Rev.*, **104**, 3267 (2004)
348. F.Würthner, R.Wortmann, K.Meerholz. *ChemPhysChem*, **3**, 17 (2002)
349. F.Würthner, S.Yao, T.Debaeremaeker, R.Wortmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9431 (2002)
350. C.Bosshard, F.Pan, M.S.Wong, S.Manetta, R.Spreiter, C.Cai, P.Günter, V.Gramlich. *Chem. Phys.*, **245**, 377 (1999)
351. F.Pan, M.S.Wong, V.Gramlich, C.Bosshard, P.Günter. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6315 (1996)
352. G.J.Ashwell, J.Ewington, K.Moczko. *J. Mater. Chem.*, **15**, 1154 (2005)
353. M.S.Wong, F.Pan, M.Bösch, R.Spreiter, C.Bosshard, P.Günter, V.Gramlich. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 426 (1998)
354. J.A.N.Fisher, B.M.Salzberg, A.G.Yodh. *J. Neurosci. Methods*, **148**, 94 (2005)
355. T.J.Dougherty. *J. Clin. Laser Med. Surg.*, **20**, 3 (2002)
356. C.Xu, W.W.Webb. *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 481 (1996)
357. D.A.Oulianov, I.V.Tomov, A.S.Dvornikov, P.M.Rentzepis. *Opt. Commun.*, **191**, 235 (2001)
358. Ю.П.Мешалкин, В.А.Светличный, С.С.Чуносова, Т.Н.Копылова. *Изв. ВУЗов. Физика*, **11**, 69 (2005)
359. В.А.Светличный. *Оптика атмосферы и океана*, **18**, 321 (2005)

360. В.А.Светличный, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко, Т.Н.Копылова, А.В.Кулинич. *Оптика атмосферы и океана*, **21**, 691 (2008)
361. V.A.Svetlichnyi, A.A.Ishchenko, E.A.Vaitulevich, N.A.Derevyanko, A.V.Kulinich. *Opt. Commun.*, **281**, 6072 (2008)
362. В.А.Светличный, Т.Н.Копылова. *Оптика атмосферы и океана*, **19**, 130 (2006)
363. K.Y.Law. *Chem. Rev.*, **93**, 449 (1993)
364. Н.А.Давиденко, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич, Н.Г.Спицина, А.С.Лобач, С.Л.Студзинский. *Химия выс. энергий*, **40**, 381 (2006)
365. Н.А.Давиденко, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко, Н.П.Василенко, П.С.Смертенко, Л.И.Фененко. *Теорет. эксперим. химия*, **37**, 336 (2001)
366. Н.А.Давиденко, А.А.Ищенко, О.Я.Нейланд. *Теорет. эксперим. химия*, **39**, 147 (2003)
367. Н.А.Давиденко, М.А.Заболотный, А.А.Ищенко, Н.Г.Кувшинский, Н.П.Боролина. *Химия выс. энергий*, **38**, 16 (2004)
368. A.Ishchenko. In *Specialty Polymers. Materials and Applications*. (Ed. F.Mohammad). International Publishing House, New Delhi; Bangalore; Mumbai, 2007. P. 301
369. Н.А.Давиденко, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич, Д.А.Меленевский. *Журн. прикл. спектроскопии*, **71**, 590 (2004)
370. Н.А.Давиденко, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич, Д.А.Меленевский. *Хим. физика*, **23**, 60 (2004)
371. Н.А.Давиденко, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко, Н.Г.Кувшинский, А.В.Кулинич, О.Я.Нейланд, М.В.Плотнище. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1611 (2004)
372. N.A.Davidenko, N.G.Kuvshinsky, D.A.Melenevsky, N.A.Derevyanko, A.A.Ishchenko, A.V.Kulinich, O.Neilands, M.Plotniece. *Semicond. Phys., Quantum Electron. Optoelectron.*, **7**, 217 (2004)
373. A.K.Jana. *J. Photochem. Photobiol., A*, **132**, 1 (2000)
374. H.Spanggaard, F.C.Krebs. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **83**, 125 (2004)
375. Z.Chen, F.Li, C.Huang. *Curr. Org. Chem.*, **11**, 1241 (2007)
376. K.Imoto, K.Takahashi, T.Yamaguchi, T.Komura, J.Nakamura, K.Murata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 2277 (2003)
377. K.R.J.Thomas, Y.C.Hsu, J.T.Lin, K.M.Lee, K.C.Ho, C.H.Lai, Y.M.Cheng, P.T.Chou. *Chem. Mater.*, **20**, 1830 (2008)
378. X.Chen, S.S.Mao. *Chem. Rev.*, **107**, 2891 (2007)
379. K.Takahashi, T.Nakanishi, T.Yamaguchi, J.Nakamura, K.Murata. *Chem. Lett.*, **34**, 714 (2005)
380. P.Qin, H.Zhu, T.Edvinsson, G.Boschloo, A.Hagfeldt, L.Sun. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8570 (2008)
381. H.Qin, S.Wenger, M.Xu, F.Gao, X.Jing, P.Wang, S.M.Zakeeruddin, M.Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9202 (2008)
382. I.Jung, J.K.Lee, K.H.Song, K.Song, S.O.Kang, J.Ko. *J. Org. Chem.*, **72**, 3652 (2007)
383. G.Li, K.-J.Jiang, Y.-F.Li, S.L.Li, L.-M.Yang. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11591 (2008)
384. Y.-S.Yen, Y.-C.Hsu, J.T.Lin, C.-W.Chang, C.-P.Hsu, D.-J.Yin. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12557 (2008)
385. K.Katoa, H.Tsurutaa, T.Ebea, K.Shinboa, F.Kanekoa, T.Wakamatsu. *Mater. Sci. Eng. C*, **22**, 251 (2002)
386. U.Bach, J.Kruger, M.Grätzel. *Proc. SPIE*, **4108**, 1 (2001)
387. K.Hara, Y.Tachibana, Y.Ohga, A.Shinpo, S.Suga, K.Sayama, H.Sugihara, H.Arakawa. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **77**, 89 (2003)
388. K.Sayama, S.Tsukagoshi, T.Mori, K.Hara, Y.Ohga, A.Shinpo, Y.Abe, S.Suga, H.Arakawa. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **80**, 47 (2003)
389. M.Matsui, A.Ito, M.Kotani, Y.Kubota, K.Funabiki, J.Jin, T.Yoshida, H.Minoura, H.Miura. *Dyes Pigm.*, **80**, 233 (2009)
390. A.Imanishi, H.Suzuki, N.Ohashi, T.Ohta, Y.Nakato. *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 778 (2008)
391. S.Das, R.Basu, A.Ghose, M.Minch. *Dyes Pigm.*, **27**, 333 (1995)
392. R.Abe, K.Sayama, H.Arakawa. *Chem. Phys. Lett.*, **362**, 441 (2002)
393. V.I.Yatskiv, I.S.Petrik, N.P.Smirnova, V.M.Granchak, A.M.Eremenko. *Funct. Mater.*, **11**, 776 (2004)
394. S.Kuniyoshi, K.Kudo, K.Tanaka. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 199 (1993)
395. Н.А.Давиденко, А.А.Ищенко, Л.И.Костенко, Н.Г.Кувшинский, А.В.Кулинич, Д.А.Меленевский, Д.Д.Мысык, Р.Д.Мысык, В.А.Павлов. *Химия выс. энергий*, **39**, 297 (2005)
396. R.Dworczak, W.M.F.Fabian, P.Biza, M.Weikmann, H.Junek. *Dyes Pigm.*, **28**, 297 (1995)
397. K.Kawamura. *Chem. Lett.*, **32**, 1068 (2003)
398. K.Kawamura. *Chem. Lett.*, **32**, 832 (2003)
399. K.Kawamura. *J. Photochem. Photobiol., A*, **162**, 329 (2004)
400. Н.А.Давиденко, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко, В.А.Павлов. *Физика тв. тела*, **43**, 1369 (2001)
401. Н.А.Давиденко, И.И.Давиденко, И.А.Савченко, А.Н.Попенака, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич. *Химия выс. энергий*, **42**, 154 (2008)
402. L.M.Tolbert, X.Zhao. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3253 (1997)
403. J.Fabian. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **766**, 49 (2006)
404. Г.Г.Дьяченко, В.А.Петухов, М.А.Семенов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **74**, 336 (2007)
405. M.Nagasaka-Hoshino, T.Isozaki, T.Suzuki, T.Ichimura, S.Kawauchi. *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 58 (2008)
406. V.Ramanathan, P.Pandey, T.Chakraborty. *Chem. Phys. Lett.*, **456**, 19 (2008)
407. J.Luo, H.Ma, A.K.-Y.Jen. *C. R. Chimie*, **6**, 895 (2003)

MEROCYANINE DYES: SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS

A.V.Kulinich, A.A.Ishchenko

*Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
5, Ul. Murmanskaya, 02094 Kiev, Ukraine, Fax + 38(044)573–2643*

The key approaches to the synthesis of merocyanine dyes are generalised. The change in properties of dyes depending on their chemical structure, the solvent nature and the aggregation type are analysed. The main methods of investigation of the electronic structures of merocyanines are considered. The attention is focused on the problem of polyene–polymethine electron transitions. The applications of merocyanines in modern studies including the design of new materials and processes (non-linear optics, photovoltaics, holography, etc.) are presented.

Bibliography — 407 references.

Received 7th October 2008