

УДК 541.651:547.97

СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ В ГАЛУЗІ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ ШКОЛИ А.І.КІПРІАНОВА

О.О.Іщенко, Ю.Л.Сломінський, О.І.Толмачов

Інститут органічної хімії НАН України,
02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5. E-mail: ishchenko@ioch.kiev.ua

Ключові слова: поліметинові барвники; гетероцикли; місткові угруповання; поліметиновий ланцюг; природа середовища; електронна асиметрія; взаємодія хромофорів

Систематизовані та узагальнені основні напрямки досліджень школи А.І.Кіпріанова на сучасному етапі в галузі синтезу спектрально-люмінесцентних властивостей та прикладних застосувань поліметинових барвників. Проаналізовані закономірності, які зв'язують властивості електронно-несиметричних поліметинів, бісціанінів, мероціанінів, кетоціанінів, барвників з містковими угрупованнями в хромофорі, флуорофор-рецепторних сполук та поліметинів на основі хелатів бору з їх будовою та природою середовища, в тому числі полімерної матриці. Особлива увага приділена барвникам ближнього ІЧ-діапазону. Розглянуті шляхи дизайну гетероциклів і поліметинового ланцюга для направлено синтезу таких барвників.

MODERN ACHIEVEMENTS IN THE FIELD OF POLYMETHINE DYES OF A.I.KIPRIANOV'S SCHOOL
A.A.Ishchenko, Yu.L.Slominsky, A.I.Tolmachov

The main directions of A.I.Kiprianov's school research at the modern stage in the field of synthesis, spectral-luminescent properties and a practical application of polymethine dyes have been systematised and generalised. The regularities which connect properties of electron asymmetric polymethines, biscyanines, merocyanines, cetocyanines, dyes with the bridge groups in chromophore, fluorophore-receptor systems and polymethines based on boron chelates with their structure and the medium's nature, including a polymeric matrix, have been analyzed. The special attention is given to dyes of a near IR-range. Design ways of heterocycles and polymethine chain for a directed synthesis of such dyes have been considered.

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ШКОЛЫ А.И.КИПРИАНОВА

A.A.Ищенко, Ю.Л.Сломинский, А.И.Толмачев

Систематизированы и обобщены основные направления исследований школы А.И.Киприанова на современном этапе в области синтеза, спектрально-люминесцентных свойств и практического использования полиметиновых красителей. Проанализированы закономерности, которые связывают свойства электронно-несимметричных полиметинов, бисцианинов, мероцианинов, кетоцианинов, красителей с мостиковыми группировками в хромофоре, флуорофор-рецепторных соединений и полиметинов на основе хелатов бора с их строением и природой среды, в том числе полимерной матрицы. Особое внимание уделено красителям ближнего ИК-диапазона. Рассмотрены пути дизайна гетероциклов и полиметиновой цепи для направленного синтеза таких красителей.

Перший поліметиновий барвник (ПБ) синтезований Г.Вільямсом у 1856 р. Поряд з мовеїном, одержаним Перкіном у тому ж році, він є найстарішим з синтетичних барвників. Барвнику Г.Вільямса було надано назву "ціанін" (від грецьк. "ціанос" — синій). Звідси походить і друга назва ПБ — ціаніни. Спочатку хімія ПБ розвивалася дуже повільно. Так, хімічна будова ціаніну була встановлена лише в 1906 р. Але в ХХ-му сторіччі завдяки тому, що ПБ знайшли практичне застосування, насамперед для спектральної сенсibiлізації фотоматеріалів, ситуація різко змінилася. Період забуття ПБ змінився періодом бурхливого

розвитку. В нашій країні дослідження в цій галузі започатковані академіком А.І.Кіпріановим. Ним же був заснований відділ кольору і будови органічних сполук. Піонерські роботи А.І.Кіпріанова та його учнів В.М.Зубаровського, К.Д.Сич, І.К.Ушенка, Г.Т.Пілюгіна, К.С.Тимошенко, В.Є.Петрунькіна, С.Г.Фрідман, Г.Г.Дядюші, А.Я.Ільченка, Ф.А.Михайленка, І.Л.Мушкала, Ю.Л.Сломінського, О.І.Толмачова в області електронної симетрії, просторової будови, заміщення в поліетиновому хромофорі, взаємодії хромофорів і сольватохромії ціанінів лягли в основу сучасної теорії кольоровості органічних сполук [1, 2].

Високий науковий рівень робіт школи А.І.Кіпріанова завжди гармонійно поєднував експериментальні і теоретичні дослідження. Це дало змогу закласти фундамент спрямованого пошуку барвників із заданими спектральними і хімічними властивостями [1, 2]. Фундаментальні теоретичні дослідження провів Г.Г.Дядюша, який вперше в СРСР застосував квантово-механічні методи у теорії кольоровості органічних сполук [3, 4]. Згодом ці дослідження продовжили розвивати його учні О.Д.Качковський [5] і М.Л.Дехтяр [6].

За останні десятиріччя інтерес до ПБ значно зріс, що зумовлено бурхливим розвитком новітніх технологій, які використовують світлочутливі матеріали. Саме поліметини, маючи найбільш широкий асортимент у всьому видимому і ближньому ІЧ-діапазоні спектра фотофізичних і фотохімічних властивостей серед органічних барвників, особливо перспективні для таких матеріалів [7-9].

Для вирішення сучасних практичних питань важливу роль відіграв запропонований О.І.Толмачовим та Ю.Л.Сломінським метод стабілізації молекул глибокозабарвлених ПБ шляхом введення в їх хромофор місткових угруповань. Цей метод знайшов широке розповсюдження в світовій практиці. Він дав змогу вперше з успіхом вирішити низку практичних питань, пов'язаних з перетворенням світлової енергії в ближньому ІЧ-діапазоні [10].

Як було відомо, в одній і тій же спектральній області можуть поглинати барвники з різною формою смуг. Форма, в першу чергу ширина смуги, визначає селективність спектрального поглинання. Барвники з вузькими смугами поглинання потрібні для об'єктивного відображення кольору при сенсibiliзації фотоемulsій. Навпаки, для панхроматичної сенсibiliзації необхідні барвники з широкими смугами поглинання. Для більш ефективного цілеспрямованого пошуку ціанінів для прикладних задач виникла потреба у встановленні закономірностей між їх будовою і формою смуг [11]. Такі закономірності вперше були одержані Г.Г.Дядюшею та О.О.Іщенком [7]. Вони налагодили математичну обробку електронних смуг за методом моментів, що дозволило надійно кількісно охарактеризувати не тільки положення та інтенсивність, а й форму смуг — ширину, асиметрію, крутизну і структурованість [12]. Запропонована теоретична характеристика — величина квадратичних змін порядків зв'язків при збудженні [7], яка дала змогу цілеспрямовано підбирати гетероциклічні сполуки для синтезу барвників із заданою селективністю поглинання. На численних прикладах показано, що за допомогою квантово-хімічних розрахунків цієї величини можна прогнозувати щонайменше тенденції в зміні форми електронних смуг [13].

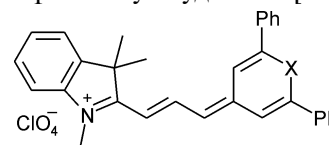
Винайдена здатність ціанінів модулювати і змінювати частоту лазерного випромінювання в широких межах простимулювала дослідження в області їх люмінесценції. О.О.Іщенком закладений

фундамент молекулярної люмінесценції ціанінових барвників [14]. Встановлені загальні закономірності, які зв'язують спектрально-люмінесцентні властивості ПБ з їх хімічною будовою і природою середовища. Виявлені чинники, які визначають ці властивості. Це дало змогу отримати якісно нову інформацію про природу внутрішньої і міжмолекулярних взаємодій в розчинах ціанінів, що, в свою чергу, дозволило вирішити ряд прикладних задач, пов'язаних з перетворенням світлової енергії і знайти нові сфери практичного застосування для поліметинів [15].

1. Несиметричні ПБ

В 1937 р. А.І.Кіпріанов і Г.Т.Пілюгін [16] встановили загальну закономірність, згідно з якою максимума поглинання несиметричних барвників зміщуються в порівнянні з середньоарифметичною величиною максимумів поглинання відповідних симетричних ("материнських") барвників у короткохвильову область на певну величину. Ця величина пізніше була названа американським ученим Л.Брукером девіацією. Величина девіації використана Л.Брукером для оцінки електронної асиметрії барвників і лягла в основу шкали "основності" (точніше електронодonorності) кінцевих гетероциклічних груп. Квантово-хімічний метод оцінки електронодonorності гетероциклічних залишків запропонований в [17]. Встановлена кількісна залежність між девіацією несиметричних ПБ і різницею електронодonorностей гетероциклічних залишків в їх молекулах [18]. Знайдена залежність дозволяє по девіаціях оцінювати електронодonorності нових гетерозалишків і передбачувати максимума поглинання нових несиметричних барвників з цими залишками.

На прикладі несиметричних ПБ 1-3 винайдено, що для барвників одного структурного типу мірою електронної асиметрії може також бути відношення інтенсивностей $0 \rightarrow 0'$ переходу і вібронного переходу на коливальний підрівень. [19]. Так, у ряду ПБ це відношення симбатно зменшується з ростом електронної асиметрії при послідовному заміщенні залишків пірилію на тіо- і селенопірилії. Це пов'язано зі зростанням ймовірності переходів на вищі коливальні підрівні за рахунок збільшення між'ядерних рівноважних відстаней при електронному збудженні [14] (схема 1).



№	X	λ_{\max}^a , нм (lg ϵ) в MeCN
1	O	585, 625 (4.91; 4.96)
2	S	615, 660 (4.90; 4.90)
3	Se	630, 675 (4.81; 4.81)

Схема 1

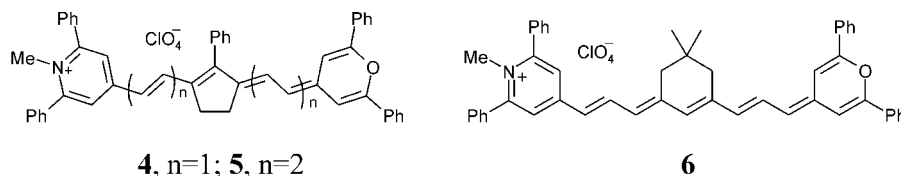


Схема 2

Винайдено, що закономірності в спектрах флуоресценції навіть типових електроннесиметричних ціанінів, у протилежність спектрам поглинання [20], близькі до таких у відповідних симетричних барвників: практично відсутні девіації, стали вініленові зсуви близькі до 100 нм; вузькі смуги з універсальним ціаніновим контуром; слабка залежність спектрів емісії від полярності розчинника [20]. Показано, що заряди і порядки зв'язків в їх збудженому стані значно більше вирівняні, ніж в основному, що зумовлює суттєву відмінність закономірностей в спектрах поглинання та флуоресценції, а також зростання стоксових зсувів порівняно з відповідними симетричними барвниками [21].

На основі аналізу електронної будови передбачено, що максимально підсилити електронну асиметрію можна шляхом одночасного збільшення різниці електрондонорностей гетерозалишків і довжини поліметинового ланцюга. Саме таким шляхом на прикладі синтезованих піридопіролополікарбоціанінів **4-6** досягнуті рекордні девіації (>500 нм) і стоксові зсуви (>400 нм) серед органічних барвників [22, 23] (схема 2).

Керуючись встановленими спектрально-люмінесцентними закономірностями, створені несиметричні поліметини, які забезпечують ефективну генерацію лазерного випромінювання у діапазоні 750-960 нм при накачці ексимерним і мідним лазерами [24].

Сильна зміна електронної густини у несиметричних барвників при збудженні є поштовхом для перебудови сольватної оболонки в флуоресцентному стані порівняно з основним станом. Цей процес визначається часом життя збудженого стану барвника і часом релаксації молекул середовища. Зміна співвідношення цих часів суттєво відбувається на флуоресцентних властивостях несиметричних барвників. Саме ця особливість лягла в основу створення флуоресцентних зондів на основі несиметричних ціанінів для визначення

мікрів'язкості фосфоліпідного бішару мембран, оскільки вона впливає на час перебудови сольватної оболонки мікрооточення [25].

2. Бісціаніни

А.І.Кіпріановим і І.Л.Мушкалом винайдений ефект взаємодії хромофорів, що знаходяться в одній молекулі барвника (в бісціанінах) [26], який був теоретично обґрунтований [27] і надалі широко вивчений як для спряжених, так і для неспряжених хромофорів у залежності від кута і відстані між ними, а також електронної симетрії хромофорів [28]. Встановлено, що взаємодія двох спряжених хромофорів, які знаходяться в одній молекулі, приводить до появи двох смуг поглинання, причому їх максимуми поглинання зміщені в довгохвильову і в короткохвильову області від максимумів взаємодіючих хромофорів ("розсування" смуг поглинання взаємодіючих хромофорів). Співвідношення інтенсивностей цих смуг залежить від кута між хромофорами [29]. Прийняте раніше уявлення, що в таких випадках з'являється тільки одна довгохвильова смуга, виявилось справедливим тільки в тому випадку, коли взаємодіючі хромофори лежать на одній прямій. Навпаки, коли хромофори паралельні, спостерігається тільки одна інтенсивна короткохвильова смуга. Це яскраво доведено синтезом першого представника макроциклічного поліметинового барвника з неспряженими паралельними хромофорами **7** [30]. Показано також, що взаємодія хромофорів спостерігається й у спектрах бісціанінових барвників з неспряженими ангулярними хромофорами [29]. Встановлено, що їх взаємодія підсилюється зі зростанням електронної симетрії хромофору [32] зі зближенням енергій переходу хромофорів між собою та зменшенням відстані між ними [31] (схема 3).

Синтезований перший ПБ з трьома хромофорами (трисціанін) [33]. Завдяки взаємодії трьох хромофорів досягнуто сильне звуження і зростан-

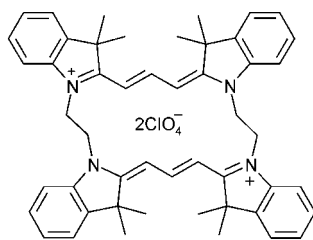
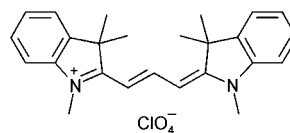
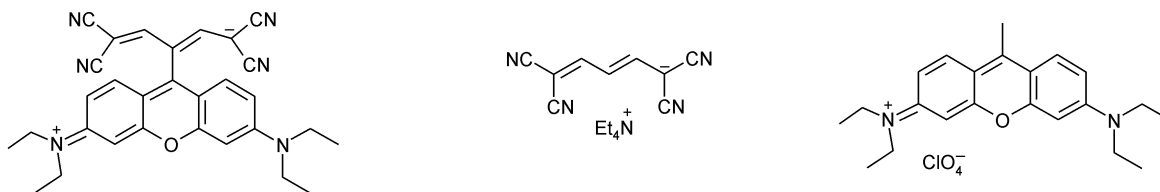
7, λ_{\max}^a , нм (lg ϵ) = 501(5.64)8, λ_{\max}^a , нм (lg ϵ) = 542(5.14) в MeCN

Схема 3



9, λ_{\max}^a , нм ($\lg \varepsilon$) = 430(4.97) і 570(5.09) **10**, λ_{\max}^a , нм ($\lg \varepsilon$) = 441(4.99) **11**, λ_{\max}^a , нм ($\lg \varepsilon$) = 550(5.03)
Схема 4

ня інтенсивності смуги поглинання в області 694 нм, що зумовило ефективну пасивну модуляцію добротності рубінового лазера трісціаніном [34].

Відомі випадки, коли взаємодія хромофорів у молекулах бісціанінів приводить не до “розсування” смуг поглинання материнських барвників, а навпаки, до їх зближення. Ефекту дано квантово-хімічне тлумачення, яке експериментально підтверджено на прикладі ПБ похідних 7-гідроксихіноліну, в яких взаємодіють високоосновний внутрішньоіонічний короткохвильовий хромофор з довгохвильовим ціаніновим [35].

Встановлено, що квантовий вихід флуоресценції в бісціанінах з неспряженими хромофорами закономірно знижується з ростом ступеня їх взаємодії [36]. На основі вивчення ефекту зовнішнього важкого атома показано, що зменшення флуоресцентної здатності бісбарвників обумовлене ростом інтеркомбінаційної конверсії. Останнє пов'язане зі зближенням синглетних і триплетних рівнів у збудженому стані внаслідок взаємодії хромофорів. Теоретично обґрунтована і експериментально здійснена термо- і фотоактивація оберненої інтеркомбінаційної конверсії у бісціанінах. Це дало змогу вперше отримати на основі бісбарвника 7 потужну сповільнену люмінесценцію типу E з великим “червоним” зсувом [37].

Синтезований ПБ **9** зі спряженими протиіонами. Виявлена суттєва нерезонансна взаємодія хромофорів його катіона та аніона, яка проявляється в розсуванні смуг поглинання, перерозподілі їх інтенсивностей та гасінні флуоресценції порівняно з ізольованими іонами **10** і **11** [38] (схема 4).

Встановлено, що взаємодія хромофорів може відбуватися також у випадку ковалентно незв'язаних забарвлених катіона та аніона, якщо вони утворюють контактну іонну пару [39]. Показано, що такі пари можуть утворюватись не тільки в малополярних розчинах [39-41], а й у воді за рахунок гідрофобних взаємодій [42, 43]. Аналогічний ефект спостерігався також на прикладі інших класів барвників [42-44]. Взаємодія хромофорів може носити як резонансний, так і нерезонансний характер. Останнє проявляється в зростанні ширини і падінні інтенсивності смуг поглинання та скороченні часу релаксації збудженого стану протиіонів при незмінності їх області поглинання. Цей ефект був використаний для створення надшвидкісних пасивних лазерних затворів з

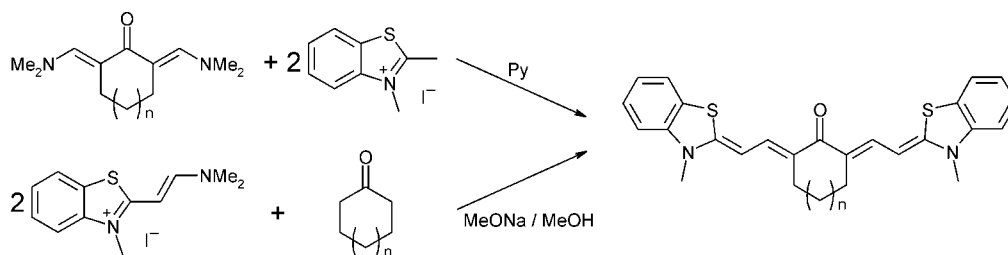
високим ступенем просвітлення на основі катіон-аніонних барвників [41].

3. Мероціаніни

Учені школи А.І.Кіпріанова започаткували роботи по вивченню залежності кольору внутрішньоіонних мероціанінових барвників від полярності розчинників (сольватохромії) [45]. Виявилось, що при переході від менш полярного розчинника до більш полярного одні барвники такого типу поглиблюють забарвлення (позитивна сольватохромія), а інші, навпаки, підвищують його (негативна сольватохромія). Показано, що в першому випадку розчинник у більшій мірі стабілізує (тобто понижує енергію) збуджений стан, а в останньому — основний стан. Аналогічні уявлення про сольватохромію мероціанінових барвників стали загальноновизнаними [45].

На сучасному етапі мероціанінові барвники завдяки широкому набору практично важливих властивостей: яскраво вираженої сольватохромії, здатності суттєво змінювати дипольний момент при збудженні, сенсифікувати різноманітні фізико-хімічні процеси все ширше використовуються в новітніх технологіях [46]. Синтезовані ряди нових мероціанінів з позитивною, негативною та оберненою сольватохромією на основі малонітрилу, індантіону, барбітурової та тіобарбітурової кислот, в яких за рахунок варіювання донорності та акцепторності термінальних груп і довжини поліметинового ланцюга відбувається плавна зміна електронної симетрії [47-49]. На підставі детального дослідження їх спектрально-флуоресцентних властивостей в широкому діапазоні полярності розчинників в порівнянні з відповідними симетричними катіонними та аніонними барвниками виявлені всі граничні ідеальні стани мероціанінів — нейтральний полієн, поліметин (ціаніновий ліміт), біполярний полієн [47-54]. Сформульовані загальні закономірності досягнення цих станів в залежності від хімічної будови мероціанінів, полярності розчинника та температури [46].

Завдяки комплексному аналізу характеристик положення та форми електронних смуг синтезованих мероціанінів сумісно з даними ^1H і ^{13}C ЯМР, рентгеноструктурного методу та ІЧ-спектрів, квантово-хімічних розрахунків їх електронної будови винайдено низку неординарних ефектів [47-56]: порушення класичного закону дзеркаль-



12, n=1; 13, n=2

Схема 5

ної симетрії спектрів поглинання та флуоресценції як за рахунок звуження, так і поширення смуг флуоресценції; незвичний для несиметричних барвників з відкритим поліметиновим ланцюгом ефект різкого зростання квантового виходу флуоресценції з подовженням ланцюга; наближення мероціанінів у флуоресцентному стані незалежно від їх знаку сольватохромії до ціанінового ліміту.

Виявлена незвичайна сольватохромія мероціанінів на основі барбітурової кислоти [48]. У сильно-нуклеофільних апротонних розчинниках, наприклад, ДМФА, утворення водневих зв'язків з групами *NH* барбітурового залишку приводить до зменшення біполярності даних барвників. Цей ефект нівелює або переважає вплив полярності розчинників, спрямований на збільшення альтернативі зарядів у хромофорі та дипольного моменту і зумовлює суттєві відмінності в сольватохромії похідних барбітурової кислоти та її *N,N*-діалкілпохідних.

Всупереч загальноприйнятій думці про більший об'єм сольватофлуорохромії порівняно з сольватохромією у внутрішньоіонних барвників з позитивним знаком останньої на прикладі мероціанінів похідних малонітрилу та барбітурової кислоти показано протилежне. Це пояснено наближенням їх збудженого стану до ідеального поліметину, що призводить до послаблення полярних взаємодій з розчинником у цьому стані порівняно з основним [52].

Встановлено, що у позитивно сольватохромних мероціанінів підвищення полярності розчинника, а у негативно сольватохромних — її пониження супроводжується зростанням квантових виходів флуоресценції та зменшенням стоксових зсувів за рахунок наближення до ідеального поліметинового стану обох типів барвників [52, 53].

Показано, що мероціаніни характеризуються термохромією та термофлуорохромією, знак яких збігається зі знаком сольватохромії та сольватофлуорохромії [54]. При цьому змінюється не тільки положення електронних смуг та флуоресцентна здатність, а й форма смуг. Це зумовлено поліен-поліметиновими релаксаціями електронної будови барвників за рахунок реорганізації сольватних оболонок у залежності від температури [54].

Керуючись встановленими закономірностями між електронною будовою і спектрально-люміне-

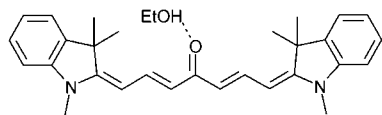
сцентними властивостями мероціанінів, були синтезовані мероціанінові барвники з вузькими, інтенсивними смугами поглинання і високими квантовими виходами флуоресценції у ближньому ІЧ-діапазоні спектра. Показано, що композити для фототермопластичної голографії та фотовольтаїки на їх основі мають кращі фото- та електрофізичні властивості, ніж міжмолекулярні комплекси з переносом заряду [57]. Спрогнозовано і синтезовано перспективні для нелінійної оптики мероціаніни з високою квадратичною [58] і кубічною поляризованістю [59], а також перерізом двофотонного поглинання [60].

Досліджено явище металохромії мероціанінів, тобто вивчена зміна забарвлення при комплексоутворенні з іонами металів [61]. Для цього вони модифікували комплексоутворювачі різних типів хромофором поліметинового типу. Такий прийом дозволив у широких межах впливати на забарвлення та флуоресценцію базових структур простим додаванням солей тих чи інших металів до розчинів відповідних мероціанінів.

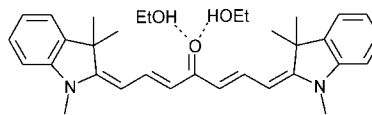
4. Кетоціаніни

До барвників мероціанінового типу належать кетоціаніни. Останні являють собою внутрішньоіонні сполуки, в яких гетероциклічний залишок (один чи обидва) зв'язаний поліметиновим ланцюгом з електроноакцепторним фрагментом — карбонільною групою кетонів. В [62] започатковані роботи в галузі кетоціанінів. Показано, що аліциклічні енамінокетони (або біс(енаміно)кетони) в присутності органічних основ реагують з метилзаміщеними четвертинними солями азотистих гетероциклів з утворенням різного типу кетоціанінів [63]. У присутності сильних основ (алкоголятів лужних металів) аліциклічні енамінокетони реагують з ω -діалкіламіновільними (поліенільними) похідними четвертинних солей азотистих гетероциклів з утворенням особливого типу внутрішньоіонних сполук — кетогеміціанінів. Знайдено, що ω -діалкіламіновільні (поліенільні) похідні четвертинних солей азотистих гетероциклів реагують і з самими аліциклічними кетонами або ацетоном у присутності алкоголятів з утворенням кетоціанінів (схема 5).

Обидва методи дозволяють отримувати кетоціаніни досить складної будови, що мають у хро-



14a, $\lambda_{\max}^a = 487$ нм, $\lambda_{\max}^f = 540$ нм



14b, $\lambda_{\max}^a = 565$ нм, $\lambda_{\max}^f = 620$ нм

Схема 6

мофори до п'ятнадцяти метинових груп, при цьому електроноакцепторна карбонільна група може бути розташована в хромофори симетрично або несиметрично відносно електронодонорних гетероциклічних залишків. На базі дослідження ІЧ- та ПМР-спектрів був зроблений висновок, що кетоціаніни — внутрішньоіонні сполуки, які мають в поліметиновому ланцюгу карбонільну групу, поляризовану під впливом двох електронодонорних гетерозалишків і з хромофором, розташованим у полярних розчинниках у всюди-транс конформації.

Показано, що всі кетоціанінові барвники виявляють позитивну сольватохромію. При переході від полярного розчинника до неполярного спостерігається не тільки гіпсохромний зсув максимуму поглинання, а й зміна форми кривих — вони стають вузькими та більш структурованими, як у полієнів. Кетоціанінам притаманна виражена галохромія. Протон кислоти приєднується до атома кисню карбонільної групи з утворенням оксизаміщених полікарбоціанінів, що супроводжується великим батохромним зсувом смуги поглинання.

Отримані фундаментальні знання про міжмолекулярні взаємодії в протонодонорних розчинах кетоціанінів. Встановлено, що в електронних спектрах таких розчинів порівняно з апротонними та навіть більш полярними, ніж спирти спостерігається довгохвильовий зсув, що збільшується з ростом протонодонорності розчинника [64]. Одночасно підвищується квантовий вихід флуоресценції. Знайдено, що в неполярних розчинниках з кетоціанінами стається зворотне фототропне перетворення, яке проходить з квантовою ефективністю приблизно 0,5 [65]. Ця фотохімічна реакція пов'язана зі зміною конфігурації поліметинового ланцюга біля зв'язку з підвищеним порядком і призводить до стійких у розчинах фотопродуктів. Знайдений каталіз реакції стереоізомеризації та досліджена її кінетика в присутності різних органічних кислот [66]. Встановлено, що швидкість реакції зростає зі збільшенням сили кислоти та основності барвника. На базі спектрально-люмінесцентних та кінетичних вимірювань, а також дослідження температурних залежностей спектрів поглинання спиртових розчинів кетоціанінів показали, що молекули такого типу барвників в цих середовищах існують в двох сольватаційних формах **14a** і **14b**. Вивчено рівновагу цих форм при різних температурах та визначені його термодинамічні параметри. Для форми сольватації, яка визначає флуоресценцію та генерацію кетоціанінів у протонодонорних розчинниках запропоно-

вано будову комплексу двох молекул протонодонора, зв'язаних водневими зв'язками з карбонільним киснем у поліметиновому ланцюгу барвника [67]. В збудженому стані можливість утворення таких комплексів зростає, оскільки негативний заряд на атомі кисню при збудженні збільшується. Це приводить до збільшення як стокового зсуву, так і квантового виходу флуоресценції. Завдяки цьому спиртові розчини кетоціанінів знайшли застосування як активні лазерні середовища при ламповій або лазерній накачці [68] (схема 6).

Співставлені спектральні характеристики кетоціанінів, що мають різні гетерозалишки та місткові угруповання в хромофори, з їх окиснювальними-відновлювальними потенціалами. Показано, що для кетоціанінів з однаковим містковим угрупованням з ростом електронодонорності кінцевих гетерозалишків спостерігається симбатне зменшення величини окиснювального потенціалу кетоціаніну. Така сама залежність знайдена в катіонах відповідних ПБ. Це свідчить про те, що вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) в кетоціанінах має ту саму природу, що й в поліметинових барвниках, тобто делокалізована по всій молекулі.

Розроблені загальні шляхи перетворення кетоціанінів та біс(амінополієніл)кетонів на полікарбоціаніни нового типу, що мають у хромофори місткові угруповання та одночасно в мезо-положенні замісники різної електронної природи (NR₂, OAlk, SAlk, SC₆H₅, CH₃, C₆H₅, OCOCH₃, SCOCH₃, OSO₂Ar, OPO(OCH₃)₂, Cl) [63, 69]. Використовуючи в якості кінцевих гетерозалишків похідні різних азотистих гетероциклів, різну природу місткового угруповання в поліметиновому ланцюгу та замісника в мезо-положенні, були отримані три-, тетра- та пентакарбоціаніни з максимумами поглинання в області від 650 до 1325 нм [70]. Тіатрикарбоціанін №4870У, отриманий на основі кетоціаніну, впроваджений на ПО "Тасма" (м. Казань) і використовувався як спектральний сенсibilізатор в інфрачервоно-жовтих плівках [71].

5. Сольватохромія та сольватофлуорохромія

Взаємодія барвника з середовищем залишається однією з ключових проблем школи А.І.Кіпріанова. Вона систематично вивчається не тільки на прикладі внутрішньоіонних барвників, а й іонних.

Загальноприйнятою думкою було те, що симетричні ПБ не можуть мати сильної сольватохромії, оскільки їх основний та збуджений стан описуються однаковими граничними структурами. Однак проведений квантовохімічний аналіз

розподілу заряду в молекулах катіонних ціанінів показав, що навіть у симетричних барвників рівномірність в його розподілі може бути значно порушена [72]. Сольватація іонів тим значніша, чим більше порушена рівномірність в розподілі заряду в них. Показано, що у ціанінів, які містять гетерозалишки сильної електронодонорності при подовженні ланцюга позитивний заряд зміщується з його атомів на атоми кінцевих груп. У барвників, побудованих на основі гетерозалишків слабкої електронодонорності, спостерігається зворотна картина. Виходячи з цього, передбачено сильну сольватохромію, для якої характерна значна зміна ширини, інтенсивності та форми смуг поглинання, що і виявилось у спеціально синтезованих піридотетракарбоціанінів (гетерозалишки сильної електронодонорності) [73] і тіопірилопентакарбоціанінів (гетерозалишки слабкої електронодонорності) [74].

Встановлено, що несиметричні барвники більш чутливі до зміни природи розчинника, ніж відповідні симетричні. Сольватохромні ефекти у перших закономірно зростають зі збільшенням різниці електронодонорностей кінцевих груп і довжини поліметинового ланцюга [20]. Сольватація несиметричних барвників може здійснюватися як по однорідному (зміна вібронних взаємодій), так і неоднорідному (утворення специфічно сольватованих форм барвника) механізму. Доведено, що у середньонесиметричних барвників з коротким поліметиновим ланцюгом домінуючу роль відіграє перший механізм [75]. Під впливом полярності розчинника в них відчутно змінюється різниця електронодонорностей кіцевих груп, а, відповідно, ступеня вібронних взаємодій. Наслідком останнього є незвична для поліметинів зміна форми смуг поглинання, яка проявляється в зміні в зворотному напрямку інтенсивностей сусідніх вібронних переходів [75].

Вперше сформульовано правило впливу природи розчинника на положення, інтенсивність та форму смуг поглинання. Згідно з цим правилом максимально поглибити забарвлення, звувати смугу та підвищити її інтенсивність можна в результаті використання розчинників, що мають якомога більші показники заломлення і якомога менші — нуклеофільності [76]. Керуючись цим правилом, стало можливим не тільки оптимізувати вихідні параметри лазерних середовищ на барвниках, але і вперше в світовій практиці реалізувати режим пасивної синхронізації мод на довжині хвиль 1540 нм [74] та 1730 нм [10], найбільш перспективних для волоконної оптики та офтальмології.

Показано, що в сильнонуклеофільних ароматичних розчинниках ціаніни мають аномально вузькі смуги поглинання [77]. На основі аналізу ефекту кільцевих струмів у спектрах ЯМР у парах неароматичний і відповідний ароматичний розчинник встановлено, що молекули останнього в першій сольватній оболонці під впливом дис-

персійних взаємодій орієнтуються практично паралельно до площини молекули ціаніну, внаслідок чого нуклеофільна сольватація розподіленого заряду барвника полярними групами ароматичних розчинників суттєво послаблена [77].

Встановлено, що сильне звуження і підвищення інтенсивності смуг поглинання барвників відбувається також у фторованих аліфатичних спиртах [78]. Показано, що цей ефект досягається завдяки низькій нуклеофільності таких спиртів при збереженні високої діелектричної сталої. Таке сполучення параметрів полярності практично не досягається в інших органічних розчинників. Тому фторовані аліфатичні спирти запропоновано використовувати для підвищення селективності поглинання катіонних барвників без побічних ефектів, пов'язаних зі специфікою недисоційованих молекул барвників.

Виходячи з класичних уявлень про дзеркальність спектрів поглинання та випромінювання, слід було чекати, що аналогічні тенденції в зміні ширини смуг будуть спостерігатися і в флуоресценції. Всупереч цьому встановлено, що природа розчинника, незалежно від електронодонорності гетерозалишка і довжини ланцюга барвника, не впливає суттєво на його форму смуг флуоресценції на відміну від смуг поглинання [77]. Особливо дивним є той факт, що заряджені поліметини виявляють прекрасну кореляцію положення смуг флуоресценції з функцією показника заломлення розчинників Бейліса, яка, описуючи неспецифічні взаємодії, задовільно працює лише у випадку нейтральних сполук [77]. Нетривіальність цього факту підсилюється тим, що у того самого барвника в тих же розчинниках положення смуг поглинання зовсім не корелює з цією функцією. Ці неординарні ефекти інтерпретовано суттєвим послабленням специфічних електростатичних взаємодій зарядів барвника в збудженому стані в порівнянні з основними молекулами розчинника внаслідок сильного перерозподілу заряду при збудженні [77].

Показано, що посилення специфічних електростатичних взаємодій розподіленого заряду поліметинів з молекулами середовища приводить не тільки до розширення смуг, але і до скорочення часу життя їхнього збудженого стану [79]. Це пов'язано зі збільшенням імовірності спрямованого безвипромінювального переносу енергії збудження від "синіх" до "червоних" сольватів. Встановлено, що вплив розчинника на час релаксації, так само як і на форму смуг поглинання сильніше в тих ціанінах, де досягається найбільше порушення рівномірності розподілу заряду. Як кількісну характеристику рівномірності в його розподілі запропоновано використовувати величини сумарних зарядів на кінцевих ядрах і в поліметиновому ланцюгу [80]. Базуючись на квантово-хімічних розрахунках цих величин, здійснений вибір оптимальних барвників і розчинників для

лазерних середовищ із заданими спектрально-релаксаційними вихідними параметрами [79-81].

6. Іонні пари та їх асоціати

Традиційно вважалось, що спектрально-люмінесцентні властивості ціанінів визначаються тільки будовою хромофора і не залежать від природи протиіона. Знайдено, що в малополярних розчинниках з'являється сильна залежність від природи протиіона [82]. На основі вивчення іонних рівноваг показано, що ці ефекти зумовлені утворенням іонних пар та їх асоціатів [83, 84]. З цього моменту в світовій літературі широким фронтом розгорнулись дослідження фотоніки йонних пар поліметинів [85]. Запропонований оригінальний метод виявлення іонних пар, заснований на вивченні впливу на спектри поглинання і флуоресценції барвників добавок полярного іонізуючого розчинника в малополярні розчини [82]. Методом ЯМР-спектроскопії з використанням ефекту Оверхаузера та кільцевих токів, лантаноїдних зсуваючих реагентів і квадрупольного ефекта протиіонів в поєднанні з квантовохімічним аналізом електронної будови іонів барвників встановлено будову цих пар [83, 85, 86], що зробило можливим прогнозувати тенденції в зміні їх спектрально-люмінесцентних властивостей. Так, виходячи з того, що у катіонів нафтіндопентакарбоціанінів у збудженому стані локалізується на п'ятичленному гетерозалишку більший позитивний заряд в порівнянні з основним, передбачено більш сильний вплив природи аніона на спектри флуоресценції, ніж поглинання [87]. Дійсно, поглинання барвників у дихлороетані не залежить від природи аніона, а в флуоресценції в ряду аніонів: йодид, перхлорат, тетрафтороборат спостерігається закономірний батохромний зсув смуг, що викликає зростання стоксового зсуву [88]. Крім того, зменшується квантовий вихід флуоресценції та час життя збудженого стану. Остання обставина дозволила повернути до "життя" давно забутий колір широко відомий лазерний барвник №3955. Справа в тому, що він належить до числа небагатьох барвників, яким притаманне 100%-ве просвітлення під дією випромінювання на довжині хвилі 1060 нм. Однак, великий час життя збудженого стану різко знижує його ефективність в якості пасивного затвору. Спроби модифікувати будову катіона №3955 приводили не тільки до зниження часу життя, але й ступеня просвітлення. Заміна ж аніона дозволила при використанні барвника №3955 в малополярному середовищі (в тому числі в полімерній матриці) значно скоротити час релаксації при 100%-вому просвітленні [41]. Встановлено механізм впливу природи аніона на дезактивацію збудженого стану. Показано, що його локалізація в області одного з гетерозалишків у момент збудження порушує електронну асиметрію барвника, що призводить до посилення альтернативі порядків зв'язків подібно до несиметрич-

них барвників, а отже зростання вібронних взаємодій і фотоізомеризаційних процесів за рахунок поворотів навколо зв'язків з пониженим порядком [41, 87]. Результатом цього є зменшення квантових виходів флуоресценції та часу життя збудженого стану.

Винайдено, що ще більш суттєві зміни спектрально-люмінесцентних властивостей іонних пар відбуваються при їх асоціації [88]. Наприклад, у карбоціаніну на основі бенз[с,д]індолу гіпсохромний зсув смуги поглинання досягає 100 нм, а батохромний — 200 нм відповідно при утворенні асоціатів типу "сендвіч" і "голова-хвіст" [88]. Сформульовані загальні закономірності асоціації іонних пар [14]. Згідно з ними барвники планарної будови, які не містять об'ємних замісників, утворюють "сендвічі" іонних пар, що призводить до появи нових короткохвильових смуг поглинання і гасіння флуоресценції; ціаніни з об'ємними замісниками схильні до утворення асоціатів з кутом між хромофорами близьким до 180°, що супроводжується виникненням нових довгохвильових смуг поглинання і флуоресценції; сильно-електроноасиметричні барвники характеризуються тільки падінням інтенсивності смуг поглинання та флуоресценції; закономірності в асоціації барвників з двома хромофорами аналогічні закономірностям відповідних барвників з одним хромофором. Однак, перші асоціюють сильніше, ніж останні внаслідок участі двох протиіонів у цьому процесі [89].

Встановлено, що асоціати в малополярних розчинах відрізняються від своїх аналогів у полярних розчинах тим, що мономери в їх структурі закріплюються протиіонами за рахунок електростатичного притягання різнойменних зарядів катіона і аніона [90]. Показано, що завдяки такому притягуванню асоціація солеподібних барвників у малополярних розчинах здійснюється при концентраціях на декілька порядків менших, ніж у полярних. Ця особливість була врахована при створенні забарвлених поліметинами полімерних матриць [14]. До таких матриць проявляється підвищений інтерес, оскільки вони мають низку експлуатаційних переваг в порівнянні з рідкими розчинами. Зокрема, дозволяють працювати при низьких температурах (і в космосі). Однак ці переваги можуть бути реалізовані лише в тому випадку, якщо в полімері не погіршаться спектрально-люмінесцентні властивості поліметинів у порівнянні з рідкими розчинами. Проведені дослідження показали, що в полімерах подібно до рідких малополярних розчинів солеподібні барвники можуть легко утворювати асоціати іонних пар [91]. Це призводить до сильної трансформації спектрів, значного падіння фотостійкості та променевої міцності, а також зниження ступеня просвітлення забарвлених матриць [92]. На основі систематичного дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей барвників у полімерах винайдені

ефективні шляхи боротьби з цим негативним явищем, а саме: створення барвників, в яких досягається максимальна вирівняність у розподілі заряду в хромофорах і протиіонах; введення об'ємних замісників у молекули поліметинів; використання якомога більш полярних матриць із сильнонулеофільними (для катіонних барвників) і сильноелектрофільними (для аніонних) групами [93]. Користуючись цими концепціями, розроблені високоефективні пасивні затвори на основі поліуретану і ПБ для неодимового [93] і рубінового [94] лазерів. Серед них — перший в світовій практиці полімерний забарвлений модулятор на довжині хвилі 1300 нм [95], яка широко використовується у волоконній оптиці і офтальмології. Розроблені також захисні світлофільтри від лазерного випромінювання в області 1060 нм, які за величиною його послаблення та візуального пропускання значно перевищують відомі фільтри [96].

Винайдено, що коли асоціацію поліметинів у полімерах звести до мінімуму, то квантові виходи флуоресценції, внаслідок утруднення поворотів навколо зв'язків ланцюга можна підвищити навіть сильніше, ніж при його повному закріпленні каркасними триметиленовими угрупованнями [14]. Більш того, від барвників останнього типу вони вигідно відрізняються тим, що при їх введенні в матрицю практично не зменшується стоксів зсув. Високі квантові виходи флуоресценції при великих стоксових зсувах дозволили вперше використати поліметини в зовсім не властивій їм ролі, а саме — в якості люмінесцентних сонячних конверторів світла [97]. Це дало змогу підвищити потужність сонячних батарей в 2,5 рази в порівнянні з широко розповсюдженим люмінофором родаміном 6Ж [97].

Вперше також реалізована генерація в лазері на барвниках з полімерним активним середовищем при накачці 1060 нм, при цьому досягнута ефективність перетворення 43%, що відповідає кращим зразкам видимого діапазону [98].

Виявлено, що ПБ є унікальними центрами фотогенерації та випромінювальної рекомбінації носіїв заряду в фотопровідних полімерних матрицях [99]. Ці центри в залежності від донорно-акцепторних властивостей барвника та полімера забезпечують міжмолекулярне перенесення електрона від збудженої молекули барвника до π -спряженої системи полімерної матриці і навпаки [100]. Збудження молекули барвника відбувається внаслідок поглинання світла або термодольової інжекції електронів і дірок (вакансій валентних електронів) з металічних контактів. Це призводить до утворення катіон- та аніон-радикалів, об'єднаних електростатичними силами притягання пар — позитивного (дірка) і негативного (електрон) зарядів в електронодіркових парах. Такі пари у зовнішньому електричному полі дисоціюють шляхом переходів електронів, що направлено рухаються під його впливом по π -спряженим систе-

мам полімерної матриці. Рух електронів створює фотострум у забарвленому середовищі. Рекомбінація дірок і електронів відбувається шляхом їх захоплення в молекулах барвника, переводячи останні в збуджений стан. Він релаксує, випромінюючи кванти світла, зумовлюючи електролюмінесценцію. Показано, що ймовірність дисоціації гемінальних або рекомбінації близнюкових електронодіркових пар суттєво залежить від магнітних властивостей атомів у молекулах барвника, оскільки вони впливають на спінозалежні ефекти при міжмолекулярних електронних переходах [101]. Встановлено, що при використанні ціанінів різної іонності можливо одержання діркового (p-типу), електронного (n-типу) та змішаного типів фотопровідності [102]. Цілеспрямованим підбором барвника та полімера досягається необхідний тип провідності для одержання: високого значення коефіцієнту корисної дії фотовольтаїчного ефекту у сонячних батареях; необхідного квантового виходу фотогенерації носіїв заряду і спектральної селективності голографічної чутливості в фототермопластичних реєструючих середовищах; захоплення носіїв заряду молекулою барвника з утворенням її люмінесцентного збудженого стану в електролюмінесцентних пристроях.

Запропонована теоретична модель процесів внутрішньомолекулярної конверсії барвників, утворення і релаксації електронодіркових пар, транспорту носіїв заряду в полімерній матриці [100]. Цим самим започатковано створення ефективних фоточутливих нанокомпозитів на основі фотопровідних полімерів і ПБ для голографічних реєструючих середовищ з високими інформаційними характеристиками, які не потребують захисту від зовнішнього світла при формуванні прихованого зображення [103]; електролюмінесцентних пристроїв з вузькою смугою випромінювання [104]; фотовольтаїчних перетворювачів сонячної енергії з високою чутливістю в максимумі спектра випромінювання Сонця [105].

Переваги фотопровідних композитів на основі ціанінів над індивідуальними фотопровідними полімерами і неорганічними напівпровідниками полягають у тому, що вони можуть працювати в усьому видимому та ближньому ІЧ-діапазоні, володіють найбільшою селективністю поглинання та ефективністю перетворення світлової енергії [100].

7. ПБ ближнього ІЧ-діапазону

Протягом останніх десятиріч проводяться систематичні дослідження, спрямовані на розробку та дослідження нових підходів до ПБ, що поглинають у ближньому ІЧ-діапазоні. Постановка роботи зумовлена тим, що існуючий до цього традиційний підхід — подовження ланцюга спряження — вже не задовольняв новим галузям їх практичного застосування. Підхід до таких барвників був заснований на двох принципах: 1) вибір у якості кінцевих груп для барвників гетероциклів,

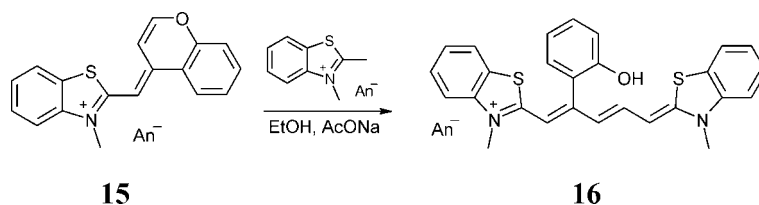


Схема 7

що забезпечують максимальну глибину забарвлення при мінімальній довжині поліметинового ланцюга і 2) введення до хромофора місткових угруповань. З урахуванням першого з факторів при синтезі ПБ в якості кінцевих груп використовувались солі пірилію, їх сірко- та селеновмісні аналоги та бензогомологи, солі бенз[сd]індолю та конденсовані гетероцикли, що мають названі системи в якості фрагмента, похідні циклогепта[с]піролу (азоніаазулену), псевдоазуленів (індено[2,1-*b*]хромону, індено[2,1-*b*]хіноліну) та 2,2-дифтор-1,3,2-діоксаборинів. Реалізація другого фактора стала можливою завдяки розробленим методам “закріплення” ланок поліметинового ланцюга барвників містковими угрупованнями [10].

7.1. ПБ на основі солей пірилію. В 60-і роки минулого сторіччя ПБ на основі солей пірилію та їх гетероаналогів і бензогомологів залишались мало дослідженими, проте від них можна було очікувати нових закономірностей кольоровості, а також властивостей, корисних для ряду нових областей застосування, в першу чергу, лазерної техніки.

У роботі [106] синтезовані монометинціаніни несиметричної будови з залишком незаміщеного бензопірилію, приєднаним до хромофора положенням 4 (ПБ **15**). Подібно солям пірилію з незаміщеним α -положенням ці барвники легко приєднують СН-кислоти з розкриттям бензопірилієвого залишку. Використавши останнє перетворення, вперше були синтезовані різні типи полікарбоціанінів з *o*-гідроксифенільною групою в β -положенні хромофора, наприклад, **16** [107] (схема 7).

Знайдено, що розчини ангідрооснов таких ПБ в апротонних розчинниках утворюють спіропірани типу **17а**, що супроводжується різким підвищенням забарвлення [108] (схема 8).

Систематичні дослідження проведені в галузі синтезу ПБ, що мають як кінцеві групи залишки пірилію, його сірко- і селеновмісні аналоги і бензогомологи. ПБ, що містять залишки селенопірилію [109], бензотіо- [110] та бензоселенопірилію [111], тіо- та селеноксантілію [112], отримані вперше. Розроблені методи синтезу відповідних барвників, що мають арильні, гетарильні (α -фу-

рильні і α -тієнільні) та алкільні (*трет*-бутильні [113] і метильні) замісники в гетерозалишках. Барвники синтезовані як симетричної, так і несиметричної будови з різною довжиною поліметинового ланцюга, в яких пірилієві залишки приєднані до хромофора як γ -, так і α -положеннями [114].

Встановлено, що в середовищі апротонного полярного розчинника (ДМСО) симетричні пірилоціаніни при взаємодії з первинними амінами перетворюються на симетричні піридоціаніни, в той час як у спиртовому середовищі відбувається заміщення атома кисню тільки в одному з пірилієвих залишків [115].

Раніше вважалося, що всі ПБ з незаміщеним хромофором існують у “всюди-транс” конформації. Показано, що це твердження є справедливим лише для барвників — похідних азотовмісних гетероциклів. Методом ЯМР ^1H спектроскопії з використанням ядерного ефекту Оверхаузера показано, що катіони пірило-2- і тіопірило-2-карбоціанінів існують у розчині у вигляді рівноважної суміші конформерів [116]. Збільшення об'єму гетероатома, на який замкнений гетероцикл, при переході від кисню до сірки внаслідок зростання просторових перешкод зміщує рівновагу в бік EEEE конформера. За допомогою того самого методу, доповненого рентгеноструктурними дослідженнями, встановлено, що відповідні O, S та NCH₃-вмісні монометинціаніни як у розчині, так і в кристалічному стані мають відповідно конформацію EZ, ZZ та EE [117]. Існування тіопірило-2-монометинціаніну в ZZ конформації дозволило пояснити відносно глибоке забарвлення цього барвника за рахунок електронної взаємодії через простір його атомів сірки.

Показано, що забарвлення пірилоціанінів, їх гетероаналогів та бензогомологів в залежності від гетероатома, на який замкнені цикли, поглиблюється в послідовності: O < S < Se (ПБ **18-20**), хоча різниця в поглинанні між тіа- і селеноаналогами для барвників при зростанні поліметинового ланцюга нівелюється [109] (схема 9).

Встановлено, що α -пірило- і α -тіопірилоціаніни поглинають і флуоресціюють у значно більш

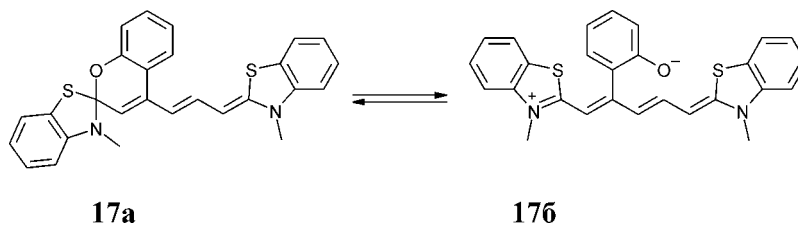
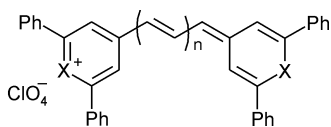


Схема 8



№	X	λ_{\max}^a , нм в MeCN			
		n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
18	O	552	676	798	-
19	S	627	755	879	1000
20	Se	672	795	910	1035

Схема 9

довгохвильовій області спектра, ніж їх γ -ізомери на відміну від аналогічних піридоціанінів, для яких спостерігається протилежна закономірність. Цей факт був пояснений більшою участю вуглець-вуглецевих зв'язків всього гетероциклу в загальній системі спряження, в першому випадку внаслідок меншої здатності атомів кисню і сірки до спряження в порівнянні до атома азоту. Виявлена різка відмінність у формі смуг поглинання ізомерних пірилоціанінів та їх гетероаналогів. Смуги α -ізомерів значно ширші, ніж γ -ізомерів. Це пояснено значно більшим значенням квадратичних змін порядків зв'язків при фотозбудженні для перших з них за рахунок різкого зменшення порядку S_3C_4 -зв'язків гетероциклів, що і знайшло експериментальне підтвердження. Карбоціанін з залишками 3-феніл-2-бензопірилію, в якого по цих зв'язках анелювані бензолні кільця, завдяки чому вони не можуть різко міняти свій порядок при фотозбудженні, має вужчу смугу поглинання, ніж 4,6-дифенілпірило-2- карбоціанін [10].

Синтезовано і досліджено невідомий раніше тип ПБ **21** і **22** з ядрами псевдоазуленів агрегат (індено[2,1-b]пірану, індено[2,1-b]хромену та інші), які за формальними ознаками можна віднести до пірилоціанінів [118]. Цим барвникам притаманні специфічні спектральні властивості, що зумовлено глибоким поглинанням самих гетероциклічних систем. У залежності від довжини хромофора та ступеня електронної асиметрії молекул у спектрах поглинання таких барвників найбільш довгохвильовою може бути смуга, що відповідає переходу, локалізованому переважно на поліметиновому ланцюгу або на гетерозалишках барвника. На прикладі синтезованого аніонного триметин-

ціаніну симетричної будови похідного 6H-індено[2,1-b]хінолінію вперше показано, що ПБ, похідні псевдоазуленів, здатні утворювати J-агрегати, які поглинають світло в ближній ІЧ-області спектра (схема 10).

Показано, що низка тіопірилотрикарбоціанінів може бути використана в якості активних середовищ і пасивних модюляторів добротності твердотільних лазерів ближнього ІЧ-діапазону [19, 119].

Запропоновано використовувати реакцію перетворення пірилоціанінів на піридоціаніни в молекулярній біології для візуалізації та детекції нуклеїнових кислот (НК). При цьому як амін, що реагує з пірилоціаніном, використовується аміноалкілмодифікований олігонуклеотид, комплементарний до досліджуваної ділянки НК. Запропонований метод базується на тому, що монометин- та триметинціаніни несиметричної будови, які мають залишки піридинію, флуоресціюють, як правило, більш інтенсивно, ніж їх пірилієві аналоги [120]. Завдяки цьому в запропонованому методі немає необхідності видаляти сліди вихідного пірилоціаніну, що суттєво спрощує методику. Це є суттєвим моментом, оскільки сучасне широке розповсюдження молекулярно-біологічних технологій потребує швидких і зручних методів детекції. Такий підхід може бути використаний і для ковалентної кон'югації ПБ з пептидами та їх детекції, а також для визначення біологічних молекул у розчинах, електрофоретичних гелях та твердих носіях. Він може знайти практичне значення у різних галузях прикладної медицини.

З застосуванням подібного хімічного перетворення діалкіламіністирилу пірилієвого ряду розроблено сенсорний матеріал, що дозволяє селективно визначати біогенні аміни в присутності амінокислот. Селективність досягається за рахунок того, що пірилієвий барвник ковалентно приєднаний до внутрішньої стіни шпар неорганічного матеріалу. Шпари мають нанометрові розміри і носять гідрофобний характер, що перешкоджає входженню до них полярних молекул амінокислот [121]. Метод може бути використаний для тестування якості харчових продуктів.

7.2. ПБ похідні бензо[с,d]індолу та азоніаазулену. Послідовниками А.І.Кіпріанова проведені піонерські роботи в галузі кольоровості ПБ похідних бензо[с,d]індолу. Вперше отримана низка барв-

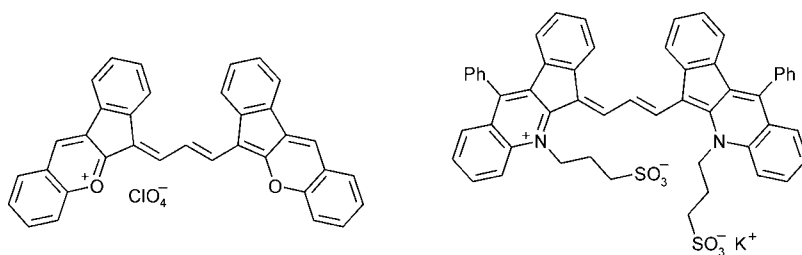
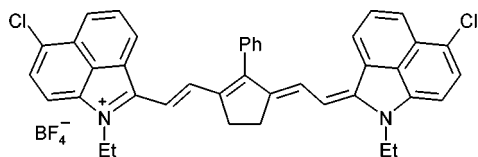
**21**, $\lambda_{\max}^a = 802$ нм (MeCN)**22**, $\lambda_{\max}^a = 751$ нм (MeOH) $\lambda_{\max}^a = 751$ нм (H₂O) J-агрегат

Схема 10



23 (3274у), λ_{\max}^a , нм ($\lg \epsilon$) = 1055(5.40) в ЕтОН
Схема 11

ників, що мають замісники різної електронної природи в ядрі бензо[с,d]індолю та досліджені їх спектральні властивості [122]. Встановлено, що вплив замісників у положеннях 4,5,7 ядра бензо[с,d]індолю на кольоровість симетричних барвників є мінімальним, у той час як введення тих самих замісників в 6-те положення викликає, незалежно від електронної природи замісників, сильне поглиблення забарвлення, причому вплив на батохромний зсув максимуму поглинання електроннодонорних замісників більший, ніж від електронноакцепторних. Синтезовані несиметричні ПБ похідні бензо[с,d]індолю та проведена оцінка електроннодонорності цього ядра загальновідомим методом девіацій Кіпріанова-Брукера [123].

Розроблені методи синтезу четвертинних солей 2-метилбензо[с,d]індолю з алкоксильними, алкілтіо- або арилтіо-групами в 6-му положенні ядра. На базі четвертинних солей цього гетероциклу з замісниками різної електронної природи отримані трикарбо-, тетракарбо- та пентакарбоціаніни з містковими угрупованнями в поліметиновому ланцюгу. Максимуми поглинання таких барвників лежать у межах від 990 до 1340 нм [92, 93, 95].

Завдяки своїм унікальним властивостям — короткий час життя збудженого стану, висока фотостабільність — деякі барвники похідних бензо[с,d]індолю знайшли практичне застосування як пасивні модулятори добротності твердотільних лазерів (3274у) [79, 80], фільтрові барвники [96] (схема 11).

На основі 1-алкіл-6-гідроксибензо[с,d]індол-2(1H)-ону розроблений синтез похідних нової ге-

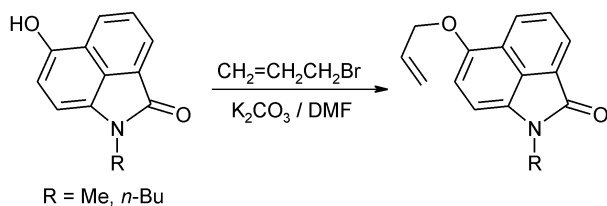


Схема 12

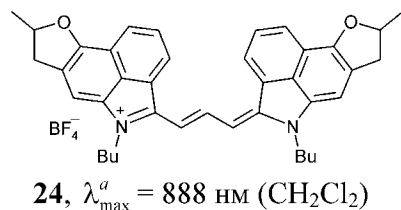


Схема 13

тероциклічної системи бензо[с,d]фуоро[2,3-f]індолю [124]. Четвертинна сіль 5-алкіл-7,8-дигідробензо[с,d]фуоро[2,3-f]індолю використана для синтезу барвників різних типів: стирилів, карбоціанінів симетричної і несиметричної будови, дикарбо-, трикарбо- і тетракарбоціанінів. Знайдено, що нові ПБ поглинають значно глибше, ніж відповідні барвники похідні бензо[с,d]індолю — різниця максимумів поглинання перевищує 100 нм. Барвники на основі останнього гетерозалишка поглинають на 50-60 нм глибше від своїх аналогів похідних 1-алкіл-6-алкоксибензо[с,d]індолю. Значний батохромний зсув максимуму поглинання у барвників похідних 7,8-дигідробензо[с,d]фуоро[2,3-f]індолю (ПБ **24**) в порівнянні з барвниками на основі 6-бутоксibenзо[с,d]індолю (ПБ **26**) зв'язаний з більшими електроннодонорними властивостями дигідрофуранового фрагменту порівняно з буюкси-групою за рахунок площинного розташування першого в гетерозалишку [125]. Ефективна довжина ядра 7,8-дигідробензо[с,d]фуоро[2,3-f]індолю дорівнює 7,6. На основі першого ядра отриманий тетракарбоціанін **27** з симетрично розташованим в δ, δ' -положеннях β, β -диметилтриметиленовим містком у поліметиновому ланцюгу. Його спектральні характеристики в дихлорометані $\lambda_{\max} = 1232$ нм, $\lg \epsilon = 5.36$ (схеми 12-14).

ПБ, що поглинають у ближній ІЧ-області, використовуються при вирішенні низки сучасних технологічних задач. Тому актуальною є проблема їх стабільності. Вказана властивість у значній мірі залежить від вирівняності порядків π -зв'язків в їх хромофорі, яка зв'язана з електроннодонорністю

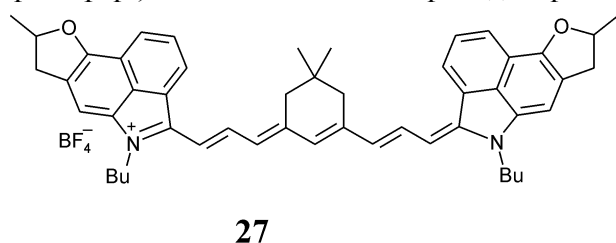
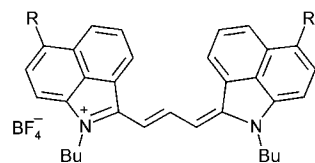
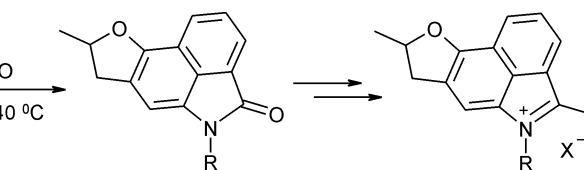
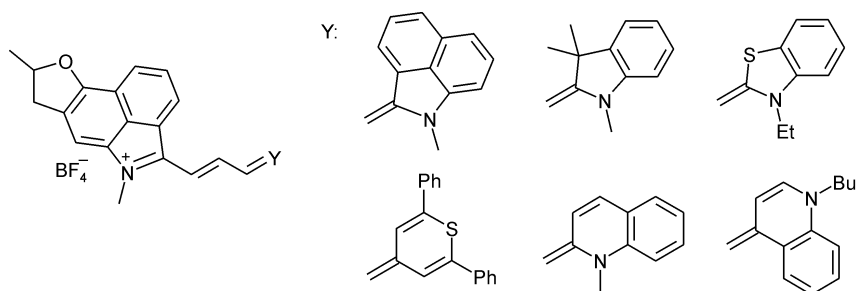


Схема 14



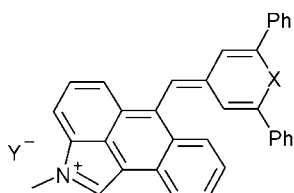
25, R = H, λ_{\max}^a = 769 нм (CH_2Cl_2)

26, R = OBu, λ_{\max}^a = 834 нм (CH_2Cl_2)



28

Схема 15



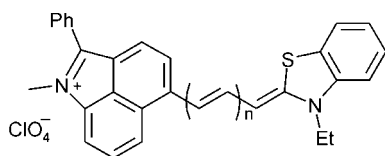
29, X=O, $\lambda_{\max}^a = 746$ нм

30, X=S, $\lambda_{\max}^a = 788$ нм (MeCN)

Схема 16

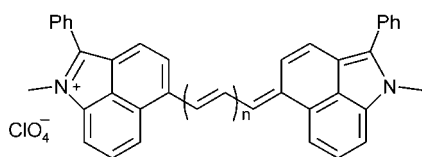
кінцевих залишків барвника. З метою дослідження впливу на цю властивість приконденсованого до бензо[с,d]індолієвого залишка дигідрофуранового циклу синтезована низка карбоціанінів несиметричної будови похідних 7,8-дигідробензо[с,d]фуоро[2,3-f]індолю загальної формули **28** (схема 15).

За методом [18] знайдене середнє значення електронодонорності (D) для останнього, що складає 1,24, тоді як для ядра бензо[с,d]індолю воно



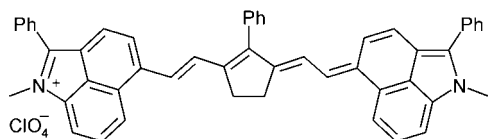
31, n=1, λ_{\max}^a , нм (lg ε) = 805(5.33)

32, n=2, λ_{\max}^a , нм (lg ε) = 927(5.31)



33, n=1, λ_{\max}^a , нм (lg ε) = 1030 (5.37)

34, n=2, λ_{\max}^a , нм (lg ε) = 1158 (5.45)



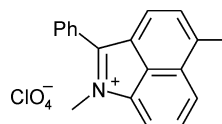
35, λ_{\max}^a , нм = 1360 (CH₂Cl₂)

Схема 17

дорівнює 0,84. Таким чином, дигідрофурановий цикл різко підвищує електронодонорність ядра бензо[с,d]індолю (на 0,4 величини D), що повинно викликати підвищення стабільності відповідних ПБ симетричної будови.

Одержані ПБ з відносно коротким зовнішнім хромофором, які поглинають у ближньому ІЧ-діапазоні за рахунок того, що значна частина їх загального ланцюга спряження проходить через самі гетероциклічні залишки. Так, була одержана сіль 2-метил-6-метилтіонафто[1,2,3-с,d]індолю і, виходячи з неї, монометинціаніни **29** і **30**, в яких хромофор приєднано до цього гетероциклу в положенні 6 [126]. Такі монометинціаніни поглинають глибше за карбоціаніни, похідні бензо[с,d]індолю-2 (схема 16).

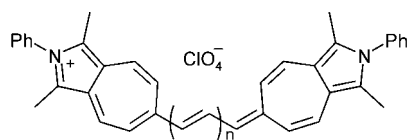
Синтезовано 1-метил-2-фенілбензо[с,d]індолон-5 і сіль 1,5-диметил-2-фенілбензо[с,d]індолю. Показано, що метильна група в положенні 5 цього гетероциклічного катіона



здатна вступати до ціанінових конденсацій, що дозволило одержати низку ПБ як несиметричної **31, 32**, так і симетричної **33-35** будови [127] (схема 17).

Смуги їх поглинання батохромно зміщені майже на 300 нм порівняно з ізомерними їм бенз[с,d]індо-2-ціанінами. На синтезованих барвниках досягаються практично важливі області поглинання 1060 і 1320 нм при довжині поліметинового ланцюга всього в три і сім метинових груп відповідно, в той час як на 2-ізомерах для досягнення тих самих областей поглинання необхідна довжина в сім і одинадцять метинових груп.

З метою пошуку перспективних кінцевих гетероциклічних груп для синтезу довгохвильових ПБ з відносно коротким поліметиновим ланцюгом досліджені похідні циклогепта[с]піролу (2-азоніаазулену). Знайдено, що симетричні ПБ з залишками 1,3-диметил-2-феніл-2-азоніаазулену **36-38**, приєднаного до хромофору положенням 6, мають вузькі інтенсивні смуги поглинання в ближній ІЧ-області спектра (λ_{\max}^a для розчину в ацетонітрилі для карбо-, ди- та трикарбоціанінів відповідно



36, n=1; **37**, n=1; **38**, n=1

Схема 18

складають 810, 912 та 1038 нм) [128]. Досліджено характер спектрів поглинання карбоціанінів несиметричної будови, що містять залишок 2-азоніаазулену. Показано, що для таких барвників, коли другий гетерозалишок має середню або високу основність в їх довгохвильових смугах поглинання, спостерігаються по два максимуми, причому більш інтенсивним є більш короткохвильовий (схема 18).

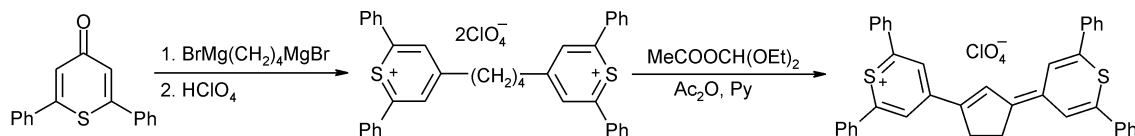
7.3. ПБ з містковими угрупованнями в хромофорі. Принципово важливим є напрямок по розробці ПБ з містковими угрупованнями в хромофорі, систематичне дослідження в якому розпочато наприкінці 1960-х років у руслі вирішення чисто практичної задачі — розробки спектральних сенсibilізаторів для інфрачервоного фотоматеріалів.

А.І.Кіпріановим і І.К.Ушенком одержані тіакарбоціаніни з поліметиленовими містковими угрупованнями в хромофорі [129, 130]. Послідовниками А.І.Кіпріанова розроблений загальний метод синтезу карбоціанінів з поліметиленовими містковими групами в α, γ -положеннях хромофора, що полягає в конденсації оксопохідних гетероциклів з α, ω -ди(магнійбром)алканами і взаємодії отриманих при цьому біс-онієвих солей з діетоксиметилацетатом. Таким шляхом отримані карбоціаніни похідні ряду азолів і азинів, пірилію і його гетероаналогів, що містять ди-, три- і тетраметиленові

угруповання [131-134], наприклад, **39** (схема 19). Показано, що при дії бензохінону етиленова місткова група в хромофорі карбоціанінів окиснюється до вініленової.

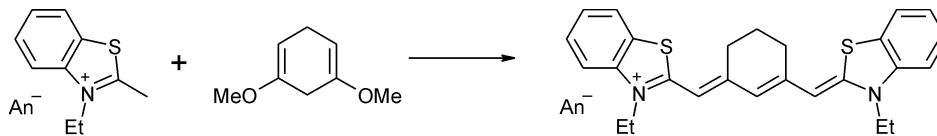
Розроблені оригінальні шляхи синтезу полікарбоціанінів з містковими угрупованнями в поліметиновому ланцюгу [135]. Знайдена нова реакція 1,5-диметоксициклогекса-1,4-дієну з CH_3 -заміщеними четвертинними солями азотистих гетероциклів або гетероциклічними азотистими гетероциклами, що дозволила вводити триметиленовий місток у хромофор дикарбоціанінів, тетраметинмероціанінів і триметиноксанінів, наприклад, **40** [136] (схема 20). Подібним чином реагують алкіл- і амінокарбонілзаміщені 1,5-диметоксициклогекса-1,4-дієни, а також 1,3-діалкокси-1,3-циклогексадієни і їх 5,5-діалкілпохідні [137,138]. Реакція дала можливість синтезувати дикарбоціаніни як з незаміщеним, так і з заміщеним триметиленовим містком. Встановлено, що аналогічно діалкокси-1,4-дигідробензолу реагують конденсовані сполуки схожої з ним структури: похідні тетрагідронафталіну, тетрагідроаценафтєну, гексагідрофеналену, гексагідроантрацену, тетрагідроксантену [139, 140]. Запропонований метод дозволяє синтезувати три- і тетракарбоціаніни та інші типи ПБ, значна частина поліетинового ланцюга яких жорстко зафіксована в транс-транс-формі містковими угрупованнями, наприклад, **41** і **42** (схема 21).

Запропонований також загальний шлях отримання трикарбоціанінів з симетрично розташованою містковою групою в поліметиновому ланцюгу. З цією метою розроблений синтез солей діанілів заміщених глутаконових альдегідів, оснований на застосуванні реакції формілювання за Вільмайером-Хааком ненасичених аліциклічних і гетероциклічних альдегідів, аліциклічних і гетеро-



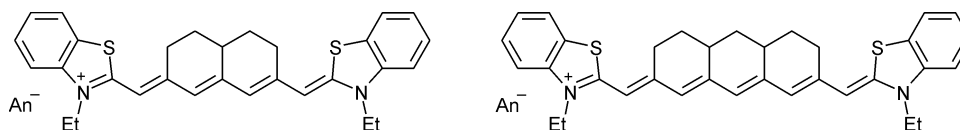
39, $\lambda_{\text{max}}^a = 835$ нм (CH_2Cl_2)

Схема 19



40, $\lambda_{\text{max}}^a = 645$ нм (MeOH)

Схема 20



41, $\lambda_{\text{max}}^a = 744$ нм (MeOH)

42, $\lambda_{\text{max}}^a = 838$ нм (MeOH)

Схема 21

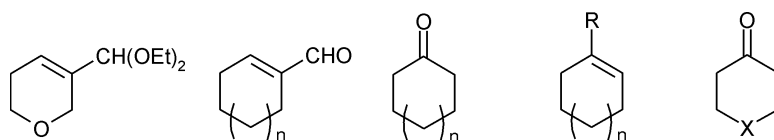


Схема 22

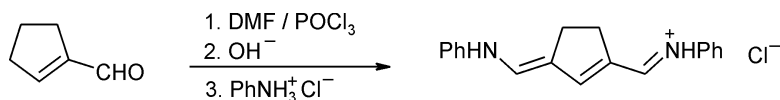


Схема 23

циклічних кетонів, а також алкіл- або арилзамішених циклоалкенів [141-143]. Так, формілювання циклопентен-1-альдегіду приводить до похідного діанілу глутаконового альдегіду, що містить місткове етиленове угруповання (схема 22, 23).

Розроблені реакції, що дозволяють виводити місткові угруповання також до молекул тетракарбоціанінів, зокрема як в несиметричні 3,5-, так і симетричні 4,6-положення їх поліметинового ланцюга. Синтез напівпродуктів, що дозволяє отримувати барвники першого типу, заснований на конденсації ненасичених аліциклічних або гетероциклічних альдегідів з солями діанілу малонового альдегіду. Розроблено метод отримання напівпродуктів, що дозволив вперше синтезувати тетракарбоціаніни **43** і **44** з симетрично розташованим містковим угрупованням, який полягає в двостадійному формілюванні 1,5,5-триметил-3-метиленициклогексену-1, отриманого з димедону і метилмагніййодиду [144, 145] (схема 24).

Для одержання напівпродуктів, що відкрили шлях до синтезу пентакарбоціанінів з містковим

угрупованням в хромофорі, була вивчена конденсація аліциклічних кетонів з солями діанілів малонового альдегіду [146]. Знайдено, що отримані при цьому біс(амінополіеніл)кетони можна перетворити на похідні нона-3,4-триєн-1,9-діалу з ди- або триметиленовими містками в положеннях 4,6. Для цього використано відновлення в цих сполуках карбонільної групи, а також їх взаємодія з алкілюючими агентами, хлороксидом фосфору або алкіл- чи арил-магнійгалогенідами. Такі напівпродукти вперше дозволили отримати пентакарбоціаніни загальної формули **45** з симетрично розташованими ди- і триметиленовими містковими групами в хромофорі як без замісників, так і з OAlk групами або атомами Cl, алкільними чи арильними групами в його *мезо*-положенні (схема 25).

Досліджено просторову будову і низку хімічних перетворень ПБ з містковими групами. На прикладі карбо- і дикарбоціанінів показано, що замикання хромофора такими угрупованнями може призводити до змін його конформації від “всюди-транс” до “ди-цис”. Наступне ж введення заміс-

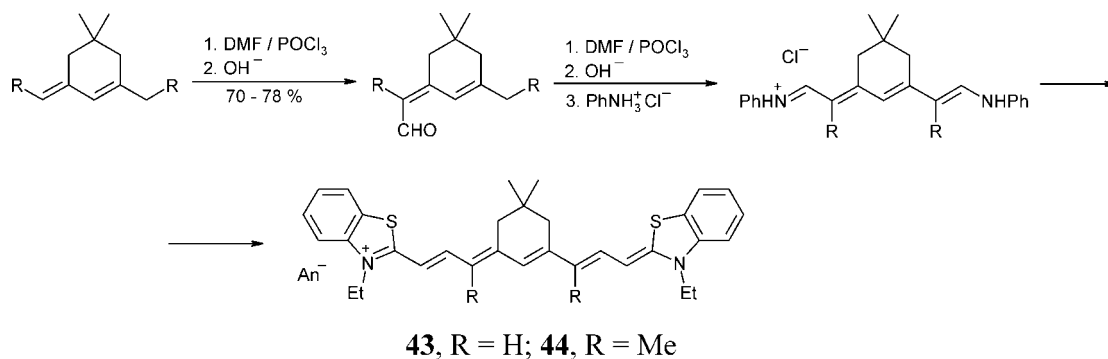
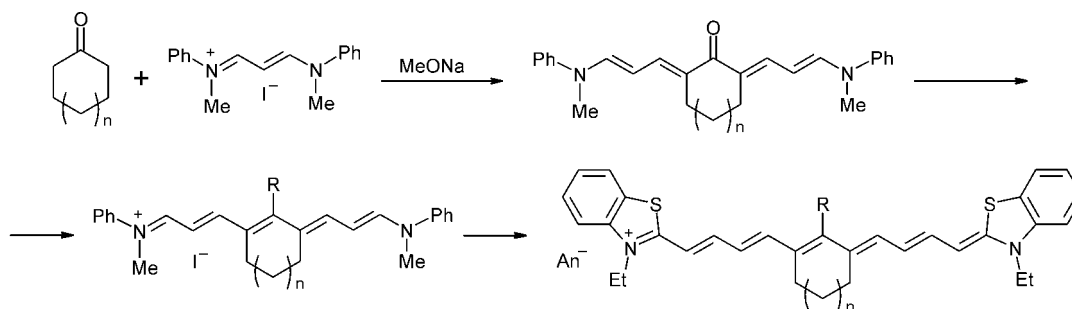
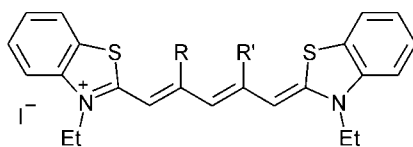


Схема 24



45, R = H, Me, Ph, OMe, Cl; n = 0, 1; $\lambda_{\max}^a = 980 - 1032$ нм

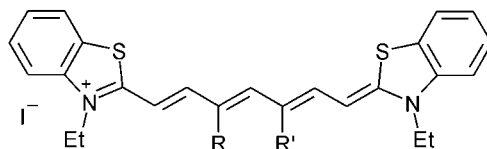
Схема 25



46, R=R'= H, $\lambda_{\max}^a = 650$ нм (MeOH)

47, R+R' = $-(\text{CH}_2)_2-$, $\lambda_{\max}^a = 599$ нм, $\Delta\lambda^a = -51$ нм

48, R+R' = $-(\text{CH}_2)_3-$, $\lambda_{\max}^a = 643$ нм, $\Delta\lambda^a = -7$ нм



49, R=R'= H, $\lambda_{\max}^a = 758$ нм (MeOH), $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.32$ В

50, R+R' = $-(\text{CH}_2)_2-$, $\lambda_{\max}^a = 802$ нм, $\Delta\lambda^a = +44$ нм, $E_{1/2}^{\text{ox}} = -0.06$ В

51, R+R' = $-(\text{CH}_2)_3-$, $\lambda_{\max}^a = 766$ нм, $\Delta\lambda^a = +8$ нм, $E_{1/2}^{\text{ox}} = -0.02$ В

Схема 26

ників до центрального положення хромофора таких барвників знову змінює його конформацію до “всюди-транс”. “Ди-цис” конформація для тіакарбоціаніну з етиленовим містком та її обернення у “всюди-транс” конформацію при введенні в мезо-положення хромофора цього барвника атома хлору доведено методом ПМР спектроскопії з використанням ядерного ефекта Оверхаузера. Тип конформації і її обернення залежить від відносної величини стеричних перешкод для кожної з них. У першому випадку вони менші для “ди-цис” ізомера, а в другому — для “всюди-транс” [133].

Показано, що атом хлору в мезо-положенні хромофора карбо- і трикарбоціанінів з ди- і триметиленовими містковими угрупованнями легко заміщується різними нуклеофільними угрупованнями (NAlk₂, SAr, CN та ін.) [134, 147].

Розроблений синтез низки скварилієвих барвників симетричної і несиметричної будови [148]. Вперше отримані тіо- і дітіоскварайни [149]. Їх спектральні властивості вивчені в [150, 151]. Спільно з К.П.Гриценком показана можливість отримання тонких плівок скварайнів шляхом напилення в вакуумі. Винайдено, що плівкам декотрих з них, напиленим на орієнтовану тefлонову підкладку, притаманний оптичний дихроїзм.

Методом РСА визначена молекулярна та просторова структура скварилієвих барвників з залишками ди-трет-бутилпірилію. Показано, що молекули цих барвників мають центросиметричну просторову будову [152].

На сьогодні спостерігається тенденція мініатюризації технічних пристроїв, що базуються на спектральних властивостях барвників. У зв'язку з цим їх дослідження в тонких шарах розчинів або в капілярних розчинах є актуальним. На прикладі скварилієвих барвників симетричної будови похідних м-диметиламінофенолу та 1-аліл-3,3-диме-

тиліндоленіну вперше вивчена поведінка органічних барвників у капілярних розчинах [153]. У таких розчинах спостерігається аномальна агрегація молекул скварайнів, відмінна від їх поведінки в об'ємних розчинах тієї самої концентрації. Знайдено, що індоленіновий скварайн у капілярному диметилформамідному розчині здатний утворювати Н-агрегати, в той час як 4-диметиламіно-2-гідроксифенілскварайни — J-агрегати, подібні до агрегатів в адсорбованих плівках. Орієнтація молекул діарилзаміщеного та індоленінового скварайнів до поверхні, вочевидь, є різною. Перший розташований своєю довгою віссю паралельно до неї, а другий — перпендикулярно.

Стабілізація ПБ містковими угрупованнями дозволила здійснити рециклізацію пірилополікарбоціанінів у відповідні похідні піридину. При цьому отримані перші представники сильно несиметричних три-, тетра- і пентакарбоціанінів 4-6 [23]. ПБ 4 та 5 є першим прикладом, коли подовження поліметинового ланцюга викликає не батохромний, а гіпсохромний зсув смуги поглинання.

Встановлено, що місткові угруповання можуть суттєво впливати на спектральні властивості ПБ [154]. Зокрема, спостерігається протилежний зсув смуги поглинання під впливом симетрично розташованого насиченого місткового угруповання у барвників, довжина хромофора яких відрізняється на одну вініленову групу. При довжині хромофора в 3, 7 і 11 СН-груп відбувається поглиблення забарвлення, а при 5 і 9 — його підвищення. В обох випадках етиленовий місток викликає більший спектральний ефект, ніж триметиленовий (ПБ 46-51) (схема 26).

На відміну від насичених угруповань вініленова група викликає підвищення забарвлення в непарних положеннях хромофора і поглиблення в парних. Закономірність пояснена на основі теорії

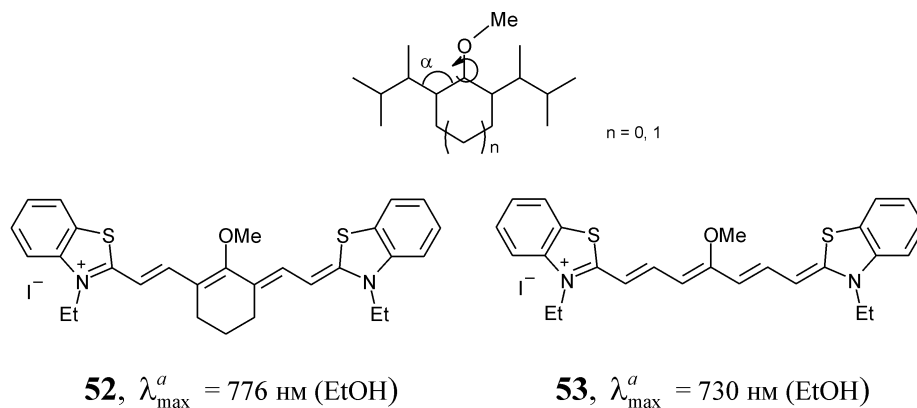


Схема 27

збурень з урахуванням симетрії граничних молекулярних орбіталей барвників [155].

Знайдено, що місткові угруповання можуть змінювати ефект замісників на забарвлення, оскільки перешкоджають усуненню викликаних ними просторових перешкод шляхом повороту по С-С зв'язках хромофору, що входять до циклу. Наприклад, в трикарбоціанінах **52** і **53** з містковим угрупованням метокси-група в центрі хромофора настільки виведена з площини молекули, що впливає на забарвлення не позитивним ефектом спряження, а негативним індуктивним ефектом, що приводить до батохромного зсуву смуги поглинання (10 нм) на відміну від барвників з незаміщеним хромофором, для яких спостерігається гіпсохромний зсув (28 нм) [10](схема 27).

Підвищення стійкості ПБ шляхом введення в їх поліметиновий ланцюг місткових угруповань дозволило синтезувати катіонні барвники, що поглинають у рекордно довгохвильовій для органічних сполук області (>1600 нм) [10].

Винайдено, що місткові угруповання в хромофорі ПБ впливають не тільки на їх забарвлення, а й на селективність поглинання [156]. Це пов'язано з тим, що вони змінюють розподіл порядків зв'язків і зарядів в іонах ПБ, а відповідно впливають на вібронні і міжмолекулярні взаємодії з розчинником. Підсилення цих взаємодій призводить до поширення смуг поглинання, а послаблення — до їх звуження [156].

На прикладі симетричних індополікарбоціанінів винайдений незвичний ефект — різке зниження квантового виходу флуоресценції при підвищенні структурної жорсткості їх хромофора шляхом часткової циклізації його ланок насиченими триметиленовими угрупованнями без порушення планарності хромофора [157]. Встановлено, що цей ефект, у першу чергу, зумовлений підсиленням вібронних взаємодій за рахунок зростання альтернативі порядків зв'язків під впливом електроннодонорного ефекту шестичленного циклу.

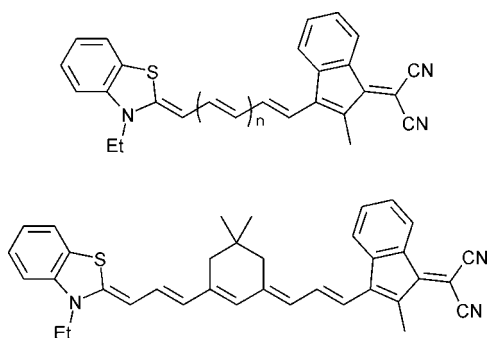
Розроблені методи синтезу та досліджені спектральні властивості аніонних барвників та мероціанінів похідних малонітрилу, що мають місткові угруповання в поліметиновому ланцюгу [158-

160]. Такі барвники отримані конденсацією малонітрилу з похідними 5-гідроксипента-2,4-діеналю-1. Встановлено, що будова барвників залежить від умов проведення реакції. В спиртовому середовищі в присутності триетиламіну утворюються внутрішньоіонні сполуки, а в полярному апротонному середовищі в присутності більш сильних органічних основ — аніонні барвники з містковими угрупованнями і замісниками різної електронної природи в поліметиновому ланцюгу. Взаємодією малонітрилу з 1,5-диметокси-1,4-циклогексадіеном, 2,7-диметокси-1,4,5,8-тетрагідронафталіном, 2,7-диметокси-1,4,5,8,9,10-гексагідронафталіном отримані мероціанінові та аніонні барвники з жорстко закріпленими містковими угрупованнями в транс-конформації три-, пента- або гептаметиновим хромофором.

Досліджені спектральні властивості мероціанінових і аніонних барвників з містковими угрупованнями в хромофорі та замісниками різної електронної природи в мезо-положенні [161, 162]. Показано, що кольоровість барвників такого типу і форма їхніх смуг поглинання визначаються не тільки електронними, а і просторовими ефектами. Встановлено, що на довгохвильовому краю смуг поглинання аніонних пентаметинціанінів з містковими угрупованнями і без замісників у мезо-положенні хромофора спостерігається малоінтенсивний перегин. Зміна температури розчину викликає перерозподіл інтенсивностей основного максимуму і перегину. Показано, що цей ефект зумовлений переходами барвника в цис- та ди-цис-конформації під впливом просторових перешкод, створюваних містковим угрупованням.

Методами спектроскопії ЯМР ^{13}C та квантової хімії досліджено розподіл заряду в аніонних барвниках та стрептоціанінах з вуглеводневими містковими угрупованнями в хромофорі [163]. Показано, що під впливом таких місткових угруповань відбувається вирівнювання зарядів на атомах всього поліметинового ланцюга.

Розроблені методи синтезу і досліджені спектральні властивості аніонних барвників і мероціанінів з о-феніленовим містковим угрупованням у поліметиновому ланцюгу [163, 164]. Пока-



№	n	λ_{\max}^a , нм (DMF)	λ_{\max}^a , нм (Бензол)
54	1	842	755
55	2	945	765
56	3	1057	785
57	4	900, 1190	810

Схема 28

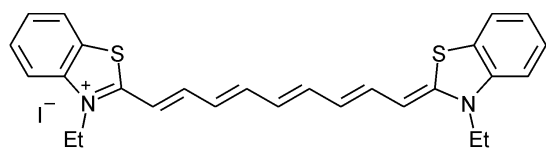
зано, що о-феніленове угруповання в залежності від розташування його в поліметиновому ланцюгу приводить або до гіпсохромного зсуву, або до батохромного зсуву максимуму поглинання барвників. Останні для синтезованих мероціанінів **54-57** у полярних розчинниках лежать у ближній ІЧ-частині спектра (до 1190 нм) (схема 28).

Дослідження в галузі синтезу полікарбоціанінів з містковими угрупованнями в хромофорі знайшли значне практичне застосування. Такий висновок, зокрема, можна зробити з проведеного співставлення фотографічної активності $S\lambda^*$ тіатетракарбоціаніну **58** з незаміщеним хромофором і аналогічних барвників з одним, двома і трьома вуглеводневими містковими угрупованнями **59-60, 42** [165]. Знайдено, що спостерігається лінійна залежність величини $S\lambda^*$ від розміру містка (в ряду **59-60, 42** величини $S\lambda^* = 100, 200, 400, 600$ відповідно). Показано, що вона пов'язана не з впливом місткових груп на величину окиснювального потенціалу барвників, а зумовлена ступенем ізо-

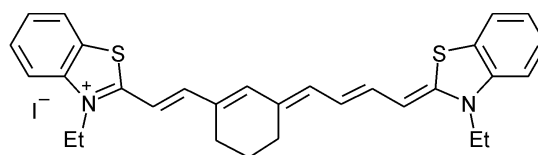
льованості хромофора від кисню і вологи повітря під впливом містка. Розроблені інфрафотосенсибілізатори широко використовувались у виробництві ІЧ-фотоплівок, які застосовувались в аеро-і космічній фотографії, астрофізиці, спектральному аналізі, криміналістиці, реставрації творів мистецтва (схема 29). Знайдено, що тіакарбоціаніни з етиленовим містковим угрупованням у хромофорі є ефективними спектральнимиенсибілізаторами AgBr (I)-емульсій в далекій червоній області спектра (приблизно 720 нм) [166]. Це зумовлено утворенням на поверхні мікрочисталів галогеніду срібла фотохімічно активних J-агрегатів барвника, які поглинають у більш довгохвильовій області, ніж його мономолекулярна форма. Для спектральноїенсибілізації світлочутливих матеріалів у вказаній області застосовують дикарбоціаніни, фотографічна ефективність яких набагато нижча, ніж у карбоціанінів.

Розроблені шляхи управління важливими в практичному відношенні властивостями речовини не тільки через її молекулярну структуру, але й супрамолекулярну. Показано, що J-агрегати ПБ, крім спектральноїенсибілізації, можуть використовуватися і при вирішенні низки інших практичних завдань. Так, використовуючи дисульфоалкілат тіатіакарбоціаніну з етиленовим містковим угрупованням в γ,γ' -положеннях хромофора і дифеніламіно-групою в його мезо-положенні, а також його 4,5,4',5'-добензогомолог, які утворюють у желатинових тонких плівках J-агрегати, отримані ультракороткі імпульси під час пасивної синхронізації мод YAG:Nd³⁺ лазера з активним від'ємним зворотним зв'язком [167]. Це перший приклад використання J-агрегатів барвників для модуляції лазерного випромінювання.

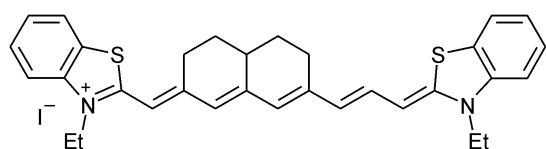
Також вперше встановлено, що наночисталічну фазу J-агрегатів, що утворюють декотрі тіадикарбоціаніни з містковими угрупованнями в хромофорі, можна використати для отримання електролюмінесценції в ІЧ-області спектра [168].



58

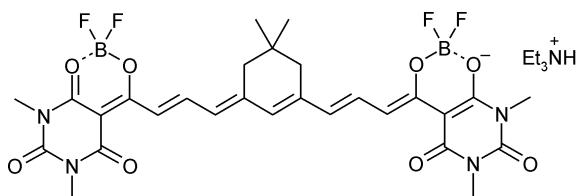


59



60

Схема 29



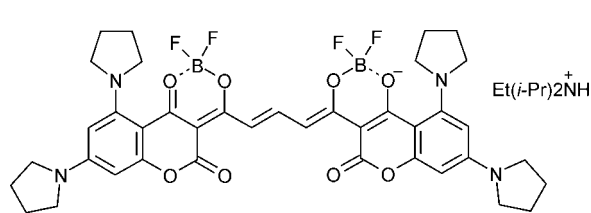
61, λ_{max}^a , нм (lg ϵ) = 844 нм (5.11) в CH_2Cl_2

Схема 30

8. ПБ на основі хелатів бору

Інтерес до барвників на основі хелатів бору обумовлений їх застосуванням в нелінійно-оптичних приладах та OLED-матеріалах. Накопичений у відділі досвід використаний для розвитку, насамперед, барвників поліметинового типу з 2,2-дифтор-1,3,2(2Н)-діоксабориновими кінцевими групами, наприклад, **61**: [169,170] (схема 30).

Вперше з'ясовано електронну будову таких барвників, зокрема те, що симетричні поліметини на основі хелатів бору є аніонними сполуками з хромофором оксоного типу, при цьому атом бору не бере участі в першому переході, але викликає значну стабілізацію граничних електронних рівнів та вирівнювання зарядів на атомах кисню в діоксабориновому кільці. Досліджено взаємозв'язок довжини поліметинового ланцюга, а також будови різних місткових угруповань у ньому на спектральні властивості симетричних бор-хелатних полікарбоціанінів. Вперше отримано трикарбоціанін на основі діоксаборину з вініленою містковою групою у поліметиновому ланцюгу. Розроблено синтез аналогів 2,2-дифторо-1,3,2(2Н)-діоксаборинів, в яких один з атомів кисню замінено на NH- або NPh-групу та мезоіонних



62

Схема 31

барвників на основі нових хелатів. Показано, що заміна атому кисню в положенні 1 діоксаборинового кільця на NPh-групу викликає поглиблення забарвлення та значне зростання квантового виходу флуоресценції ПБ на основі хелатів бору. Шляхом цілеспрямованого модифікування лігандів у хелатних сполуках бору отримано барвники з незаміщеним поліметиновим ланцюгом, які мають рекордне значення квантового виходу флуоресценції ($\Phi = 82-86\%$) в області 650-700 нм [171]. Значний недолік діоксаборинових барвників, такий як досить слабка стійкість до гідролізу, подолано завдяки введенню в гетерозалишки сильно електроннодонорних замісників, таких як діалкіламіногрупи, які мають спряження з загальною π -системою сполуки (ПБ **62**) [171] (схема 31).

Дослідження в галузі ПБ школи А.І.Кіпріанова на сучасному етапі вийшли далеко за межі традиційних проблем, пов'язаних з кольоровістю барвників. Вони охоплюють люмінесцентні, нелінійно-оптичні та інші фотофізичні і фотохімічні властивості ПБ. Значно розширилося коло практичного застосування ПБ. Показово, що воно стосується, в першу чергу, таких новітніх технологій, як нанофотоніка [15, 46], оптоелектроніка [100], інформаційні реструктурюючі середовища [57] і фотовольтаїка [105, 172].

Література

1. Киприанов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений. — К.: Наук. думка, 1975. — 190 с.
2. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. — К.: Наук. думка, 1979. — 666 с.
3. Дядюша Г.Г. // Укр. хим. журн. — 1964. — Т. 30, №9. — С. 929-934.
4. Дядюша Г.Г. // Укр. хим. журн. — 1965. — Т. 31, №12. — С. 1293-1301.
5. Качковский А.Д. // Успехи хим. — 1997. — Т. 66, №8. — С. 715-734.
6. Dekhtyar M. // Dyes Pigmt. — 2007. — Vol. 74. — P. 744-748.
7. Ищенко А.А. // Успехи химии. — 1991. — Т. 60, №8. — С. 1708-1743.
8. Tolmachev A.I., Il'chenko A.Ya. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. — J. Wiley and Sons, Hoboken, US. — 2005. — Vol. 20. — P. 504-522.
9. Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Кудинова М.А. // Журн. научн. прикл. фотогр. кинематогр. — 1997. — Т. 42, №5. — С. 54-71.
10. Tolmachev A.I., Slominskii Yu.L., Ishchenko A.A. New cyanine dyes absorbing in the NIR region — In book: "New Infrared Dyes for High Technology Applications" NATO ASI Series.3. High Technology / Eds. S.Daehne, U.Resch-Genger and O.S.Wolfbeis. — Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publishers, 1998. — Vol. 52. — P. 385-415.
11. Дядюша Г.Г., Ищенко А.А., Мушкало И.Л. // Журн. научн. прикл. фотогр. кинематогр. — 1981. — Т. 26, №3. — С. 174-178.
12. Дядюша Г.Г., Ищенко А.А. // Журн. прикл. спектроскоп. — 1979. — Т. 30, №6. — С. 1037-1042.
13. Ищенко А.А. // Опт. спектроскоп. — 1994. — Т. 77, №5. — С. 771-776.
14. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. — К.: Наук. думка, 1994. — 232 с.

15. *Ishchenko A. Photo-Converters Based on Dye-Doped Polymers. In: "Specialty Polymers. Materials and Applications" / Ed. Faiz Mohammad I.K. — International Publishing House Pvt. Ltd. — New Delhi: Bangalore-Mumbai, 2007. — P. 301-356.*
16. Киприанов А.И., Пилюгин Г.Т. // Учені зап. Харківського університету. — 1937. — Т. 10. — С. 91-107.
17. Дядюша Г.Г., Качковский А.Д. // Укр. хім. журн. — 1978. — Т. 44, вып. 9. — С. 948-953.
18. Ильченко А.Я. // Укр. хім. журн. — 1976. — Т. 42, вып. 2. — С. 162-166.
19. Толмачев А.И., Кудинова М.А., Деревянко Н.А. // ХГС. — 1974. — №1. — С. 53-57.
20. Ищенко А.А., Зубаровский В.М., Громова Г.А., Деревянко Н.А. // ЖОрХ. — 1987. — Т. 23, №3. — С. 621-630.
21. *Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Svidro V.A. // Dyes Pigment. — 1992. — Vol. 19, №3. — P. 169-177.*
22. Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Свидро В.А. и др. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27, №7. — С. 1561-1569.
23. *Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Slominskii Yu.L., Tolmachev A.I. // Mendeleev Commun. — 1991. — №3. — P. 91-92.*
24. Сломинский Ю.Л., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. и др. — А.с. №1706200.
25. Воловик З.Н., Демченко А.П., Ищенко А.А. и др. // Укр. биохим. журн. — 1988. — Т. 60, №3. — С. 64-70.
26. Киприанов А.И., Мушкало И.Л. // ЖОрХ. — 1965. — Т. 1, вып. 4. — С. 744-750.
27. Киприанов А.И. // Успехи химии. — 1971. — Т. 40, вып. 7. — С. 1283-1308.
28. Киприанов А.И., Дядюша Г.Г. // Укр. хім. журн. — 1969. — Т. 35, вып. 6. — С. 608-615.
29. Михайленко Ф.А., Богуславская А.Н., Киприанов А.И. // ХГС. — 1971. — №5. — С. 618-620.
30. *Mushkalo I.L., Dyadyusha G.G., Turova L.S., Kornilov M.Yu. // Tetrahedron Lett. — 1980. — Vol. 21, №30. — P. 2977-2980.*
31. Мушкало И.Л., Согуляев Ю.А. // ЖОрХ. — 1987. — Т. 23, №10. — С. 2212-2216.
32. Мушкало И.Л., Турова Л.С. // Укр. хім. журн. — 1977. — Т. 43, №7. — С. 742-746.
33. Михайленко Ф.А., Дядюша Г.Г., Богуславская А.Н. // ХГС. — 1975. — №3. — С. 370-376.
34. Богуславская А.Н., Дядюша Г.Г., Киприанов А.И. и др. — А.с. №397130 СССР, (1972) МКИ Н ОI S 3/10. — Оpubл.: 15.12.81. — Бюл. №46. — С. 312.
35. Ильченко О.А., Ильченко А.Я. // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1988. — Вып. 11. — С. 33-36.
36. *Ibraev N.Kh., Ishchenko A.A., Karatysheva R.Kh., Mushkalo I.L. // J. Lumin. — 2000. — Vol. 90, №3-4. — P.81-88.*
37. Ибраев Н.Х., Ищенко А.А., Карамышева Р.Х. и др. // Опт. спектроскоп. — 1997. — Т. 82, №3. — С. 383-386.
38. *Shandura M.P., Poronik Ye.M., Kovtun Yu.P., Ishchenko A.A. // Dyes Pigment. — 2008. — Vol. 77, №2. — P. 369-373.*
39. Сломинский Ю.Л., Попов С.В., Толмачев А.И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1987. — №3. — С. 50-54.
40. Дядюша Г.Г., Попов С.В., Сломинский Ю.Л. // Теор. эксперим. хим. — 1989. — Т. 25, №1. — С. 47-53.
41. *Demchuk M.I., Ishchenko A.A., Krasnaya Zh.A., Mikhailov V.P. // Chem. Phys. Lett. — 1990. — Vol. 167, №1/2. — P. 170-174.*
42. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 1997. — №5. — С. 950-955.
43. *Sharovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A. et al. // J. Brazil. Chem. Soc. — 2005. — Vol. 16, №2. — P. 232-240.*
44. Ищенко А.А., Шаповалов С.А. // Журн. прикл. спектроскоп. — 2004. — Т. 71, №5. — С. 557-578.
45. Киприанов А.И. // Успехи химии. — 1960. — Т. 29, вып. 11. — С. 1336-1352.
46. Кулинич А.В., Ищенко А.А. // Успехи хим. — 2009. — Т. 78, №2. — С. 151-175.
47. Кулинич А.В., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. // Изв. АН. Сер. хим. — 2005. — №12. — С. 2726-2735.
48. Кулинич А.В., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. // ЖОХ. — 2006. — Т. 76, №9. — С. 1503-1520.
49. *Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. // J. Photochem. Photobiol. A. — 2007. — Vol. 188. — P. 207-217.*
50. Ищенко А.А., Кулинич А.В., Бондарев С.Л., Кнюкшито В.Н. // ЖОХ. — 2007. — Т. 77, №10. — С. 1721-1733.
51. *Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Bondarev S.L., Knyukshito V.N. // J. Phys. Chem. A. — 2007. — Vol. 111, №51. — P. 13629-13637.*
52. Ищенко А.А., Кулинич А.В., Бондарев С.Л., Кнюкшито В.Н. // Опт. спектроскоп. — 2008. — Т. 104, №1. — С. 64-75.
53. *Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. — 2008. — Vol. 197, №1. — P. 40-49.*
54. Ищенко А.А., Кулинич А.В., Бондарев С.Л. и др. // Опт. спектроскоп. — 2006. — Т. 101, №1. — С. 97-105.
55. *Kulinich A.V., Ishchenko A.A., Groth U.M. // Spectrochim. Acta. A. — 2007. — Vol. 68, №1. — P. 6-14.*
56. Кулинич А.В., Ищенко А.А., Шишукина С.В. и др. // Журн. структ. хим. — 2007. — Т. 48, №5. — С. 981-988.
57. *Melenevsky D., Davidenko N., Derzhypolsky A. et al. // OSA Trends in Optics and Photonics. — 2005. — Vol. 99. — P. 348-352.*
58. *Bondarev S.L., Tikhomirov S.A., Knyukshito V.N. et al. // J. Lumin. — 2007. — Vol. 124, №1. — P. 178-186.*
59. *Ganeev R.A., Tugushev R.I., Ishchenko A.A. et al. // Appl. Phys. B. — 2003. — Vol. 76. — P. 683-686.*
60. *Svetlichnyi V.A., Ishchenko A.A., Vaitulevich E.A. et al. // Opt. Commun. — 2008. — Vol. 281. — P. 6072-6079.*
61. *Kovtun Yu.P., Prostota Ya.O., Shandura M.P. et al. // Dyes Pigment. — 2004. — Vol. 60, №5. — P. 215-221.*
62. Сломинский Ю.Л., Радченко И.Д. // ХГС. — 1974. — №5. — С. 711-712.
63. Сломинский Ю.Л., Радченко И.Д., Попов С.В., Толмачев А.И. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19, №10. — С. 2134-2142.
64. Данилов В.В., Дядюша Г.Г., Рыков А.А., Сломинский Ю.Л. // Опт. спектроскоп. — 1979. — Т. 46, №1. — С. 70-75.
65. Дядюша Г.Г., Рыков А.А., Сломинский Ю.Л. // Теор. эксперим. хим. — 1977. — Т. 13, №4. — С. 539-541.
66. Дядюша Г.Г., Рыков А.А., Сломинский Ю.Л. // Теор. эксперим. хим. — 1979. — Т. 15, №1. — С. 76-81.
67. Данилов В.В., Дядюша Г.Г., Рыков А.А. // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 245, №3. — С. 639-642.
68. Данилов В.В., Еременко А.С., Мазуренко Ю.Т. и др. // Квант. электроника. — 1977. — №4. — С. 195-198.
69. Сломинский Ю.Л., Радченко И.Д. // Укр. хім. журн. — 1977. — Т. 43, №3. — С. 263-270.

70. Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Кудинова М.А. // Успехи научн. фотографии. — 1984. — Т. 22. — С. 12-27.
71. Пат. України №19315. — Бюл. №6. Оpubл.: 25.12.97.
72. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Зубаровский В.М., Толмачев А.И. // Теор. эксперим. хим. — 1984. — Т. 20, №4. — С. 443-451.
73. Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. // Докл. АН СССР. — 1991. — Т. 317, №1. — С. 108-112.
74. Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кучма И.Г. и др. // Опт. спектроскоп. — 1989. — Т. 67, №4. — С. 920-926.
75. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Толмачев А.И. // Докл. АН СССР. — 1984. — Т. 274, №1. — С. 106-111.
76. Деревянко Н.А., Дядюша Г.Г., Ищенко А.А., Толмачев А.И. // Теор. эксперим. хим. — 1983. — Т. 19, №2. — С. 169-178.
77. Ishchenko A.A., Svidro V.A., Derevyanko N.A. // Dyes Pigment. — 1989. — Vol. 10, №2. — P. 85-96.
78. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Ягупольский Л.М. // ЖОХ. — 1995. — Т. 65, №8. — С. 1010-1014.
79. Ищенко А.А., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. и др. // Опт. спектроскоп. — 1988. — Т. 64, №3. — С. 653-656.
80. Grigonis R., Ishchenko A., Sinkevicius G. et al. Laser and Ultrafast Processes. — Vilnius: Vilnius University Press, 1991. — Vol. 4. — P. 197-199.
81. Григонис Р., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Сируткайтис В. // Квант. электроника. — 2001. — Т. 31, №11. — С. 1027-1031.
82. Ищенко А.А. // Теор. эксперим. хим. — 1998. — Т. 34, №4. — С. 214-232.
83. Ищенко А.А., Василенко Н.П., Майданник А.Г., Балина Л.В. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25, №5. — С. 1086-1099.
84. Ishchenko A.A. // Pure and Appl. Chem. — 2008. — Vol. 80, №7. — P. 1525-1538.
85. Комаров И.В., Туров А.В., Ищенко А.А. и др. // Докл. АН СССР. — 1989. — Т. 306, №5. — С. 1134-1137.
86. Комаров И.В., Туров А.В., Корнилов М.Ю. и др. // ЖОХ. — 1989. — Т. 59, №10. — С. 2356-2365.
87. Demchuk M.I., Ishchenko A.A., Mikhailov V.P., Avdeeva V.I. // Chem. Phys. Lett. — 1988. — Vol. 144, №1. — P. 99-103.
88. Ishchenko A.A., Kramarenko F.G., Maydanic A.G. et al. // J. Inf. Rec. Mater. — 1991. — Vol. 19, №3. — P. 207-219.
89. Ищенко А.А., Мушало И.Л., Деревянко Н.А. и др. // Журн. прикл. спектроскоп. — 1989. — Т. 50, №5. — С. 772-779.
90. Ishchenko A.A., Mushkalo I.L., Derevyanko N.A. et al. // J. Inf. Rec. Mater. — 1989. — Vol. 17, №1. — P. 39-51.
91. Ищенко А.А., Докукина А.Ф., Смирнова З.А. Толмачев А.И. // Докл. АН СССР. — 1985. — Т. 284, №6. — С. 1407-1411.
92. Ищенко А.А. // Квант. электроника. — 1994. — Т. 21, №6. — С. 513-534.
93. Безродный В.И., Ищенко А.А., Карбанова Л.В., Сломинский Ю.Л. // Квант. электроника. — 1995. — Т. 22, №8. — С. 849-852.
94. Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. // Квант. электроника. — 1996. — Т. 23, №4. — С. 353-355.
95. Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Сломинский Ю.Л. // Квант. электроника. — 1995. — Т. 22, №8. — С. 853-855.
96. Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. и др. // Опт. журн. — 1996. — Т. 63, №12. — С. 77-82.
97. Ищенко А.А. // Журн. прикладн. спектроскоп. — 1991. — Т. 55, №5. — С. 717-724.
98. Bezrodnyy V.I., Ishchenko A.A. // Appl. Phys. B. — 2001. — Vol. 73, №3. — P. 283-285.
99. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. // Adv. Mater. Opt. Electron. — 1998. — Vol. 8. — P. 201-209.
100. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. — К.: Наук. думка, 2005. — 296 с.
101. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. // Chem. Phys. — 1999. — Vol. 247. — P. 237-243.
102. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Деревянко Н.А. и др. // Опт. журн. — 2007. — Т. 74, №10. — С. 41-45.
103. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G., Ishchenko A.A. // OSA. Trends in Optics and Photonics Series (TOPS). Photorefractive Effects, Materials, and Devices / Eds. P.Delays, C.Denz, L.Mager, G.Montemezzani / Ed. A.Sawchuk Proceedings volume Optical Society of America. — 2003. — Vol. 87. — P. 224-229.
104. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. // Tech. Phys. Lett. — 2002. — Vol. 28, №6. — P. 483-485.
105. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2004. — Т. 53, №8. — С. 1611-1617.
106. Толмачев А.И., Кудинова М.А., Шулежко Л.М. // ХГС. — 1977. — №2. — С. 178-181.
107. Толмачев А.И. // ЖОХ. — 1960. — Т. 30, №9. — С. 2892-2904.
108. Толмачев А.И., Карбан Е.Ф. // Укр. хим. журн. — 1971. — Т. 37, №9. — С. 927-934.
109. Толмачев А.И., Кудинова М.А. // ХГС. — 1974. — №1. — С. 49-51.
110. Толмачев А.И., Кудинова М.А. // ХГС. — 1969. — №5. — С. 804-808.
111. Толмачев А.И., Кудинова М.А. // ХГС. — 1971. — №7. — С. 924-926.
112. Толмачев А.И., Деревянко Н.А., Кудинова М.А. // ХГС. — 1975. — №5. — С. 617-622.
113. Курдюков В.В., Ищенко А.А., Кудинова М.А., Толмачев А.И. // ХГС. — 1987. — №6. — С. 760-765.
114. Кудинова М.А., Деревянко Н.А., Дядюша Г.Г. и др. // ХГС. — 1980. — №7. — С. 898-902.
115. Толмачев А.И., Деревянко Н.А., Карбан Е.Ф., Кудинова М.А. // ХГС. — 1975. — №5. — С. 612-616.
116. Корнилов М.Ю., Туров А.В., Курдюков В.В. и др. // Теор. эксперим. хим. — 1989. — Т. 25, №1. — С. 87-92.
117. Tolmachev A.I., Ishchenko A.A., Kudinova M.A. et al. // Dyes Pigment. — 1991. — №17. — С. 71-81.
118. Krotko D.G., Fedotov K.V., Tolmachev A.I. // Dyes Pigment. — 2005. — Vol. 65. — P. 183-189.
119. Дядюша Г.Г., Ильчишин И.П., Сломинский Ю.Л. и др. // Квант. электроника. — 1976. — Т. 3, №3. — С. 638-641.
120. Europäische Pat. 1308728 A2, Int.U7 G 01N 33/533, 33/58, 33/68, C12Q 1/68. Verfahren und Verbindungen zur Fluoreszenzmarkierung von biomolekulen und Polymerpartikeln / S.M.Yarmoluk, O.M.Kostenko, O.I.Tolmachev, O.S.Wolfbeis. — Ver.07.05.2003.
121. Garcia-Acosta B., Comes M., Bricks J.L. et al. // Chem. Commun. — 2006. — P. 2239-2241.

122. Михайленко Ф.А., Василенко Н.П., Качковський А.Д., Рожинський Ю.И. // *ЖОрХ*. — 1982. — Т. 18, №2. — С. 435-441.
123. Василенко Н.П., Михайленко Ф.А. // *Укр. хім. журн.* — 1986. — Т. 52, №4. — С. 401-405.
124. Давиденко И.Г., Сломинський Ю.Л., Толмачев А.И. // *Укр. хім. журн.* — 2007. — Т. 73, №10. — С. 120-125.
125. Давиденко И.Г., Сломинський Ю.Л., Качковський А.Д., Толмачев А.И. // *Укр. хім. журн.* — 2008. — Т. 74, №4. — С. 101-109.
126. Брикс Ю.Л., Качковський А.Д., Романов Н.Н. // *ХГС*. — 1990. — №10. — С. 1413-1420.
127. Rotanov N.N., Wolfbeis S. // *Pat. USA №6,979,575,В1*. — 2005.
128. Брикс Ю.Л., Романов Н.Н. // *ХГС*. — 1994. — №2. — С. 193-198.
129. Киприанов А.И., Ушенко И.К. // *ЖОХ*. — 1950. — Т. 20, №1. — С. 134-144.
130. Ушенко И.К. // *Укр. хім. журн.* — 1948. — Т. 14, №1. — С.50-72.
131. Кудинова М.А., Майборода Е.И., Сломинський Ю.Л., Толмачев А.И. // *ХГС*. — 1993. — №10. — С. 1319-1323.
132. Кудинова М.А., Майборода Е.И., Сломинський Ю.Л., Толмачев А.И. // *ХГС*. — 1994. — №9. — С. 1186-1190.
133. Майборода Е.И., Сломинський Ю.Л., Туров А.В., Толмачев А.И. // *ХГС*. — 2008. — №1. — С. 94-102.
134. Майборода Е.И., Сломинський Ю.Л., Толмачев А.И. // *Укр. хім. журн.* — 2002. — Т. 68, №6. — С. 106-111.
135. Толмачев А.И., Сломинський Ю.Л., Кудинова М.А. // *Успехи научн. фотографии*. — 1984. — Т. 22. — С. 12-27.
136. Сломинський Ю.Л., Кулешин А.В., Толмачев А.И. // *ЖОрХ*. — 1970. — Т.6, №9. — С. 1936-1940.
137. Сломинський Ю.Л., Скульбиденко А.Л., Толмачев А.И. // *Укр. хім. журн.* — 1974. — Т. 40, №10. — С. 1166-1173.
138. Сломинський Ю.Л., Романов Н.Н., Стеценко З.Н., Толмачев А.И. // *ЖОрХ*. — 1979. — Т. 15, №4. — С. 865-868.
139. Толмачев А.И., Сломинський Ю.Л., Киприанов А.И. Докл. АН СССР. — 1967. — Т. 177, №4. — С. 869-872.
140. Сломинський Ю.Л., Скульбиденко А.Л., Толмачев А.И. // *ЖОрХ*. — 1975. — Т. 11, №2. — С.392-397.
141. Сломинський Ю.Л., Радченко И.Д., Толмачев А.И. // *Укр. хім. журн.* — 1975. — Т. 41, №7. — С. 760-761.
142. Толмачев А.И., Сломинський Ю.Л., Белая Ж.Н., Родова Э.З. // *ХГС*. — 1976. — №2. — С. 175-178.
143. Сломинський Ю.Л., Радченко И.Д., Толмачев А.И. // *ЖОрХ*. — 1978. — Т. 14, №10. — С. 2214-2221.
144. Сломинський Ю.Л., Смирнова А.Л., Кудинова М.А. и др. // *Укр. хім. журн.* — 1978. — Т. 44, №8. — С. 838-840.
145. Сломинський Ю.Л., Радченко И.Д., Ефименко Н.И., Толмачев А.И. // *Укр. хім. журн.* — 1980. — Т. 46, №1. — С. 61-63.
146. Сломинський Ю.Л., Радченко И.Д. // *Укр. хім. журн.* — 1977. — Т. 43, №3. — С. 263-270.
147. Сломинський Ю.Л., Радченко И.Д., Толмачев А.И. // *ЖОрХ*. — 1979. — Т. 15, №2. — С. 400-407.
148. Курдюков В.В., Кудинова М.А., Толмачев А.И. // *ХГС*. — 1996. — №8. — С.1038-1044.
149. Толмачев А.И., Курдюков В.В., Кудинова М.А. // *Журн. научн. прикл. фотогр. кинематогр.* — 1997. — Т. 42, №3. — С. 32-38.
150. Толмачев А.И., Ильченко А.Я., Курдюков В.В. // *Укр. хім. журн.* — 1999. — Т. 65, №12. — С. 119-122.
151. Ильченко А.Я., Курдюков В.В., Толмачев А.И. // *Укр. хім. журн.* — 2001. — Т. 67, №3. — С. 48-50.
152. Толмачев А.И., Курдюков В.В., Русанов Э.Б., Чернега А.Н. // *Журн. структурн. хім.* — 2000. — Т. 41, №4. — С. 781-787.
153. Dmitriev O.P., Dmitrieva A.P., Tolmachev A.I., Kurdyukov V.V. // *J. Phys. Chem. B*. — 2005. — Vol. 109. — P. 4561-4567.
154. Сломинський Ю.Л., Дядюша Г.Г., Ушенко И.К. и др. // *Укр. хім. журн.* — 1974. — Т. 40, №11. — С. 1163-1168.
155. Дядюша Г.Г. // *Укр. хім. журн.* — 1964. — Т. 30, №11. — С. 1186-1194.
156. Ищенко А.А., Кудинова М.А., Сломинський Ю.Л., Толмачев А.И. // *ЖОрХ*. — 1986. — Т. 22, №1. — С. 170-179.
157. Kulnich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. et al. // *J. Photochemistry and Photobiol. A*. — 2008. — Vol. 198, №2-3. — P. 119-125.
158. Сломинський Ю.Л., Попов С.В., Ильченко А.Я., Толмачев А.И. // *ЖОрХ*. — 1985. — Т. 21, №6. — С. 1294-1299.
159. Slotinsky Yu.L., Kachkovski A.D., Porov S.V. et al. // *Dyes Pigm.* — 1991. — Vol. 15. — P. 247-254.
160. Сломинський Ю.Л., Попов С.В., Качковський А.Д. // *ЖОХ*. — 1989. — Т. 59, №2. — С. 459-465.
161. Сломинський Ю.Л., Попов С.В., Толмачев А.И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол. хім. и биол. науки. — 1987. — №3. — С. 50-54.
162. Сломинський Ю.Л., Попов С.В., Репях И.В. и др. // *Теор. эксп. хім.* — 1987. — Т. 23, №6. — С. 687-692.
163. Сломинський Ю.Л., Попов С.В., Дядюша Г.Г. и др. // *ЖОрХ*. — 1985. — Т. 21, №9. — С. 1950-1958.
164. Попов С.В., Радченко И.Д., Сломинський Ю.Л. // *Укр. хім. журн.* — 1991. — Т. 57, №11. — С. 1182-1187.
165. Shapiro B.I., Slotinsky Yu.L., Kachkovsky A.D. et al. // *J. Inf. Rec. Mater.* — 1992. — Vol. 20. — С. 265-273.
166. Толмачев А.И., Майборода Е.И., Сломинський Ю.Л. и др. // *Журн. научн. прикл. фотогр. кинематогр.* — 2003. — Т. 48, №4. — С. 27-35.
167. Авдеева В.И., Кучьянов А.С., Плеханов А.И. и др. // *Квант. электроника*. — 2003. — Т. 33, №6. — С. 539-541.
168. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Бобинкин В.В. и др. // *Электрохим.* — 2004. — Т. 40, №3. — С. 279-283.
169. Zybrev K.V., Il'chenko A.Ya., Slotinskii Yu.L. et al. // *Dyes Pigm.* — 2006. — Vol. 71. — P. 199-206.
170. Zybrev K., Doroshenko A., Mikitenko E. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* — 2008. — P. 1550-1558.
171. Gerasov A.O., Shandura M.P., Kovtun Yu.P. // *Dyes Pigm.* — 2008. — Vol. 77. — P. 598-607.
172. Vertsimakha Ya., Verbitsky A., Derevyanko N., Ishchenko A. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2008. — Vol. 497. — P. 101(433)-108(440).

Надійшла до редакції 08.04.2009 р.