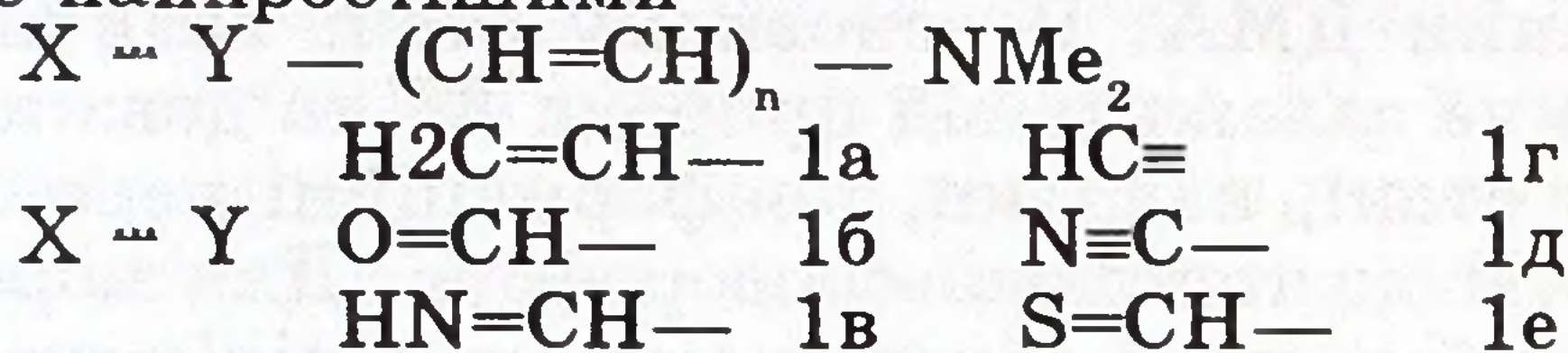


# РОЗРАХУНКИ БАР'ЄРІВ КОНФОРМАЦІЙНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В МЕРОЦИАНИНАХ ТА ЇХНІХ ГЕТЕРОАНАЛОГАХ

*Н. Коваленко* (кафедра фіз.-мат. наук НаУКМА),

*О. Качковський* (Інститут органічної хімії НАН України)

Мероцианіни та їхні гетероаналоги, загальної формули 1, є найпростішими



донор-акцепторними спряженими системами (ДАСС), що використовуються як флуороіонофори. При цьому аміногрупа (DMA) входить до складу азакрауна, а кінцева група (КГ) X — Y моделює більш складні залишки. У збудженому стані DMA може виходити з площини спряження молекули, що веде до падіння квантового виходу флуоресценції. Величина бар'єру обертання В залежить від відносного розташування рівня НЕП атома азота та делокалізованих рівнів решти частини флуорофора.

У даній роботі представлені результати квантово-хімічного дослідження залежності рівноважної геометрії, розташування електронних рівнів та бар'єрів обертання DMA сполук 1 від довжини поліметинового ланцюга (ПЛ) та основності КГ X — Y. Кількісно основні властивості КГ можна оцінювати топологічним індексом  $\Phi_0$ , який характеризує зміщення граничних рівнів порівняно з незаміщеними поліметинами чи полієнами. Для лінійних КГ X — C- параметр  $\Phi_0$  обраховується через резонансний ( $\beta_{cx} = \eta\beta$ ) та кулонівський ( $\alpha_x = \alpha + h\beta$ ) інтеграли гетероатома X:  $\text{tg } \Phi_0 = \eta^2/h$ . Тому зміна основності моделювалася як зміною електронегативності атома X (1а-в, е), так і збільшенням резонансної взаємодії (1г, д). Розрахунки виконані в наближенні РМЗ.

Оптимізована геометрія молекул. Системи 1 характеризуються сильним чергуванням довжин зв'язків. Для оцінки ступеня чергування використовувався параметр:  $\rho = (n-1)^{-1} \sum |l_i - l_{i+1}|$ . Зміна природи кінцевої групи закономірно впливає на геометрію основного стану, спостерігається залежність між  $\rho$  та основністю КГ: збільшення електронегативності гетероатома (збільшення  $h$ ) веде до збільшення ступеня альтернування; збільшення кратності зв'язку супроводжується зменшенням параметра.

Відносне розташування електронних рівнів. Порушення спряження DMA з флуорофором веде до локалізації НЕП на

атомі азоту. В коротких ДАСС 1 верхнім зайнятим виявляється цей локальний рівень, і перший електронний перехід є квазілокальним чи переходом з внутрішньомолекулярним переносом заряду. При подовженні ПЛ збільшується число рівнів і зростає енергія верхньої заповненої делокалізованої МО. При певній кількості вініленових груп відбувається інверсія поліметинового та локального рівнів, що супроводжується зміною природи нижчого електронного переходу.

**Бар'єри обертання ДМА.** В основному стані величина бар'єрів практично не залежить від природи КГ та довжини ПЛ. У збудженому стані, навпаки, конформаційні перетворення досить чутливі до топології флюорофора. Для коротких ДАСС величина бар'єру в збудженому стані від'ємна, а при подовженні ланцюга знак її змінюється на протилежний. При  $n=4$ , коли верхньою зайнятою є делокалізована МО, на графіку залежності бар'єру в збудженому стані від довжини ПЛ спостерігається максимум. Зменшення основності КГ супроводжується зменшенням величини цього бар'єру.

## ЗАЛЕЖНІСТЬ СТОКСОВИХ ЗСУВІВ В ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКАХ І ПОЛІЄНАХ

*А. Шмагін* (кафедра фіз.-мат. наук НаУКМА),  
*О. Качковський* (Інститут органічної хімії НАН України)

Поліметинові барвники і гетерилзаміщені полієни, як два типи лінійних  $\pi$ -електронних сполук - зручні системи для вивчення закономірностей залежності електронних переходів від молекулярної топології. Відносно велика інтенсивність поглинання світла та високий квантовий вихід люмінісценції зумовлюють широке використання даного класу органічних речовин як лазерних середовищ, сенсibilізаторів, флюоресцентних міток тощо. В ряді галузей застосування молекул (1) ґрунтується на можливості змінювати область випромінювання при заданій області поглинання, тобто змінювати величину стоксового зсуву.

Дана робота присвячена квантово-хімічному дослідженню залежності енергій переходів, обчислених при вихідній рівноважній геометрії основного та збудженого станів, від типу сполуки (1) (поліметин чи полієн), довжини  $\pi$ -системи, заповнення електронної оболонки та природи кінцевих груп R.

Попередні дослідження показали, що молекулам з парним числом метинових, СН-груп (полієни) властиве сильне чергування довжин СС-зв'язків в основному стані, в той час