

Б. Д. Березин, Д. Б. Березин

ХРОМОФОРНЫЕ СИСТЕМЫ МАКРОЦИКЛОВ И ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ



URSS

ББК 24.2 24.5 35



*Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 13–03–07004)*

Березин Борис Дмитриевич,

Березин Дмитрий Борисович

Хромофорные системы макроциклов и линейных молекул.

М.: КРАСАНД, 2013. — 240 с.

Хромофорные молекулярные системы, поглощая видимое излучение электромагнитного спектра различной длины волны, изменяют свою электронную структуру и создают все разнообразие окрасок окружающего мира. Значение цветности в природе и комфортного существования в обществе сложно переоценить.

В монографии рассматриваются вопросы происхождения окраски молекул, классификация и особенности хромофоров органического и неорганического происхождения, влияние линейной или циклической структуры молекулы на силу π -хромофора. Особое внимание уделено рассмотрению зависимости светопоглощения ароматических макрогетероциклов от их строения. Обсуждается влияние различных типов замещения макроциклического хромофора ауксохромными группами, включая многократное замещение, приводящее к нарушению плоской структуры ароматического хромофора, а также протонирование-депротонирование, комплексообразование, дополнительную координацию лигандов. Рассмотрено влияние на спектры поглощения соединений структурной модификации макроциклов, такой как гетероатомное замещение, сжатие или расширение хромофора, введение в π -систему различных ароматических фрагментов. Рассмотрены особенности светопоглощения макроциклов в различных фазовых состояниях, в свободной и ассоциированной формах, в полимерных матрицах. Обсуждается влияние на цветность хромофора введение его в супрамолекулярную систему за счет циклофанового, сэндвичевого и других структурно-электронных эффектов. Особое внимание уделяется поляризационным эффектам (*пиуи-нул*-эффект). Рассматриваются перспективы практического применения природных макроциклических хромофоров в качестве красителей.

Книга предназначена для широкого круга читателей — студентов, аспирантов, преподавателей, научных сотрудников, интересующихся вопросами физикохимии органических соединений, хромофорной теории, химии макрогетероциклов, химии красителей.

ИЗДАНИЕ РФФИ НЕ ПОДЛЕЖИТ ПРОДАЖЕ

Издательство «КРАСАНД». 117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.
Формат 60×90/16. Печ. л. 15. Подписано в печать 05.12.2013. Зак. № К-502.

Отпечатано в ОАО «ИПК «Чувашия».
428019, Чувашская Республика, Чебоксары, пр-т Ивана Яковлева, д. 13.

ISBN 978–5–396–00546–4

© Б. Д. Березин, Д. Б. Березин, 2013

© КРАСАНД, 2013

13199 ID 176008



9 785396 005464

Оглавление

Предисловие	6
-------------------	---

Основные обозначения и сокращения	7
---	---

Глава 1

Значение окраски в природе и возникновение представлений о цветности соединений	8
--	----------

Глава 2

Современные представления теории цветности	12
2.1. Происхождение окраски атомных частиц	12
2.2. Типы электронных спектров поглощения	16
2.3. Окраска простых молекулярных частиц	18
2.4. Цветность комплексных соединений	19
2.5. Цветность сопряженных π -систем открытого типа и их замыкание в циклы	22

Глава 3

Хромофорные системы и их классификация	33
---	-----------

Глава 4

Природные макроциклические хромофоры и их простые синтетические модели	47
4.1. Порфирины – уникальные макроциклические хромофоры	47
4.1.1. β - и мезо-замещенные порфина	48
4.1.2. Хлорофилл и синтетические хлорины	51

4.1.3. Аза- и бензозамещение в молекулах порфиринов.....	56
4.1.4. О природе Сорэ и других полос в спектрах поглощения порфиринов	63
4.1.5. Совместное замещение мезо- и β -положений. Додекапорфирины	80
4.2. Фталоцианины как модели порфириновых хромофоров. Бензозамещение в порфиринах и азапорфиринах	89
4.3. Ауксохромное действие центральных атомов металла и циклопентанонного кольца на хромофоры порфиринов и хлоринов.....	112
4.4. Экстраординация молекул и ионов и ее воздействие на хромофорные свойства металлопорфиринов	118

Глава 5

Влияние периферических взаимодействий на хромофоры порфиринов

123

5.1. Протонирование порфиринов в центре и на периферии макроцикла	123
5.2. Внутримолекулярная ионизация N–H связей реакционного центра H_2N_4 в макроциклических хромофорах.....	127

Глава 6

Влияние растворителей на состояние хромофоров и цветность ароматических макроциклов. Сольватохромный эффект

133

Глава 7

Размер и цветность макроциклов, построенных из одинаковых фрагментов

143

7.1. Сужение макроцикла из ароматических фрагментов.....	143
7.2. Расширение тетрапиррольных и тетраизоиндольных макроциклов и его влияние на цветность	145
7.3. Корролы и коррины.....	151

*Глава 8***Замещение структурных единиц порфиринов и фталоцианинов на другие циклические π -системы 161**

- 8.1. Замещение на бензол, пиридин, диазолы, тиадиазолы и другие гетероциклы..... 161
- 8.2. Азотирование структурных единиц порфириновых и фталоцианиновых макроциклов 173
- 8.3. Утяжеление макроциклов заместителями. Влияние вибронных взаимодействий на цветность ароматических макроциклов. Сложные хромофоры, изолированные σ -связью..... 180

*Глава 9***Структурные эффекты в хромофорах порфиринов 188**

- 9.1. Полимерное состояние фталоцианинов и их хромофорные свойства 188
- 9.2. Сэндвичевый эффект в спектрах поглощения хромофоров 200
- 9.3. Ассоциированные порфирины и хлорины..... 202
- 9.4. Циклофановый эффект в хромофорах..... 207

*Глава 10***Особые типы хромофоров..... 213**

- 10.1. Пуш-пул-эффект в ароматических макроциклах..... 213
- 10.2. Полифункциональные утяжеленные порфирины 216
- 10.3. Трехмерные хромофоры: фуллерены и порфирин-фуллерены..... 219

*Приложение***Природные порфириновые и хлорофилловые красители. Состояние и перспективы исследований..... 222****Литература 229**