

УДК 547.712.752 + 668.819

И.Г. Давиденко, А.Д. Качковский, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ, ПРОИЗВОДНЫХ 7,8-ДИГИДРОБЕНЗО[*cd*]ФУРО[2,3-*f*]ИНДОЛА

Изучены спектральные свойства и природа электронных переходов в цианиновых красителях, производных 7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индола. Показано, что красители, производные этой новой гетероциклической системы, обладают рекордно глубокой окраской по сравнению с красителями на основе других азотсодержащих гетероциклов. Квантово-химические расчеты позволили идентифицировать природу электронных переходов в винилогическом ряду новых красителей.

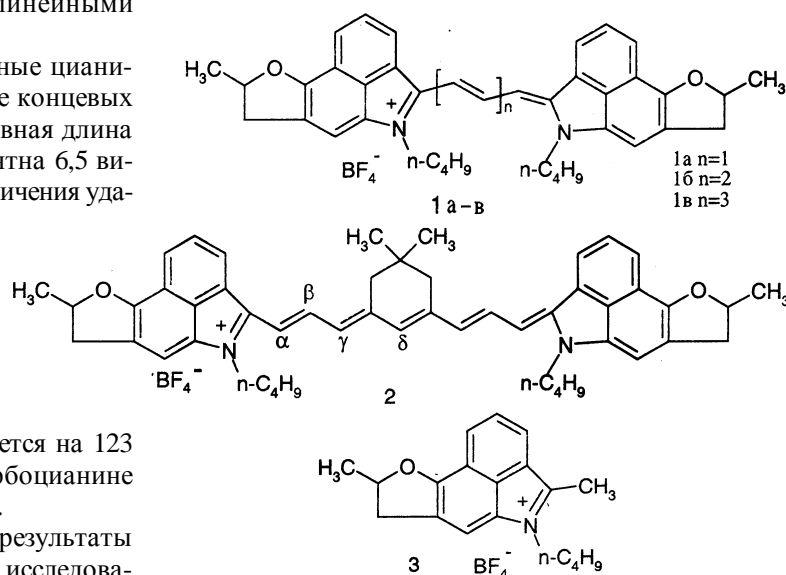
Цианиновые красители известны уже полтора столетия, но неизменно продолжают находить широкое применение [1]. Кроме традиционного использования в качестве спектральных сенсibilizаторов, флуоресцентных зондов, индикаторов полярности, они стали известны как материалы для нелинейной оптики, электролюминесценции [2, 3]. В связи с расширением области применения возросли требования к пониманию природы электронных переходов, влияния таких фрагментов хромофора, как длина полиметиновой цепи и химической топологии концевых групп на область поглощения/флуоресценции, плотности высших возбужденных состояний и локализации электронных переходов, для разработки на основе установленных закономерностей новых перспективных молекул красителей с эффективными линейными и нелинейными спектральными параметрами.

Перспективными оказались катионные цианиновые красители, содержащие в качестве концевых групп остатки бензо[*cd*]индола, эффективная длина которого в сопряженной цепи эквивалентна 6,5 виниленовым группам. Дальнейшего ее увеличения удалось достичь, как было показано раньше [4, 5], введением донорных заместителей (OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) в 6-е положение бензо[*cd*]индольного остатка, особенно одновременно с циклизацией алкоксигруппы в 2,3-дигидрофурановый фрагмент. При этом максимум полосы поглощения в последнем случае смещается на 123 нм в карбоцианине, на 118 нм — в дикарбоцианине и на 117 нм — в трикарбоцианине [5].

В настоящей работе представлены результаты спектрального и квантово-химического исследова-

ния зависимости первого электронного перехода, обеспечивающего столь глубокое поглощение, от молекулярной топологии хромофора, что позволяет достичь области 1000—1200 нм всего при 3–4 виниленовых группах в полиметиновой цепи, а также особенностей высших переходов, основное участие в которых принимают орбитали, локализованные преимущественно в концевых остатках.

В общем виде винилогическая серия исследованных красителей может быть представлена формулой 1 ($n = 1–3$). Тетракарбоцианин с открытой цепью получить не удалось. Вместо него был синтезирован краситель 2 с мостиковой группировкой в полиметиновом хромофоре. Кроме того, была исследована соль 3 для сравнения ее электронного спектра со спектрами полученных на ее основе краси-



© И.Г. Давиденко, А.Д. Качковский, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев, 2008

телей 1 и 2. Синтез соединений 1, 3 описан ранее в работе [5].

Квантово-химические расчеты равновесной молекулярной геометрии выполнены в приближении AM1; процедура оптимизации прекращалась при достижении градиента энергии 0.01 ккал/моль. Характеристики электронных переходов получены в приближении ZINDO/S со “спектральной” параметризацией; функции возбужденных состояний строились в базе однократно возбужденных конфигураций с участием 7 верхних заполненных молекулярных орбиталей (МО) и 3 нижних вакантных МО, формирующих переходы, соответствующие поглощению в области глубже 300 нм; параметр OWF (весовой фактор перекрытия π -орбиталей) подбирался так, чтобы достичь согласия вычисленной длины первого перехода с положением максимума длинноволновой полосы поглощения.

Измеренные спектры поглощения винылогического ряда цианиновых красителей 1, 2 и соответствующей соли 3 представлены на рис. 1. Рассчитанные и экспериментальные длины волн электронных переходов собраны в таблице.

Первое возбужденное состояние. Из расчетов следует, что эта высокоинтенсивная полоса, как и в типичных катионных полиметиновых красителях, обусловлена переходом электрона с высшей занятой МО (ВЗМО) на низшую вакантную орбиталь (НВМО); этот переход между ближайшими МО противоположной симметрии, $A_1 \rightarrow B_1$, поляризован, как видно из рис. 2, вдоль полиметинового хромофора. Он должен сопровождаться прежде всего переносом электронной плотности с атомов в нечетных положениях на атомы в четных положениях соответственно локализации и расположению узлов орбиталей, участвующих в переходе. В катионных линейных сопряженных системах нижний вакантный уровень является, по своей природе, уровнем положительного заряда (солитонный дырочный уровень), причем его положение вследствие этого практически не зависит от молекулярной топологии и величина энергетической щели определяется, в первую очередь, положением до-

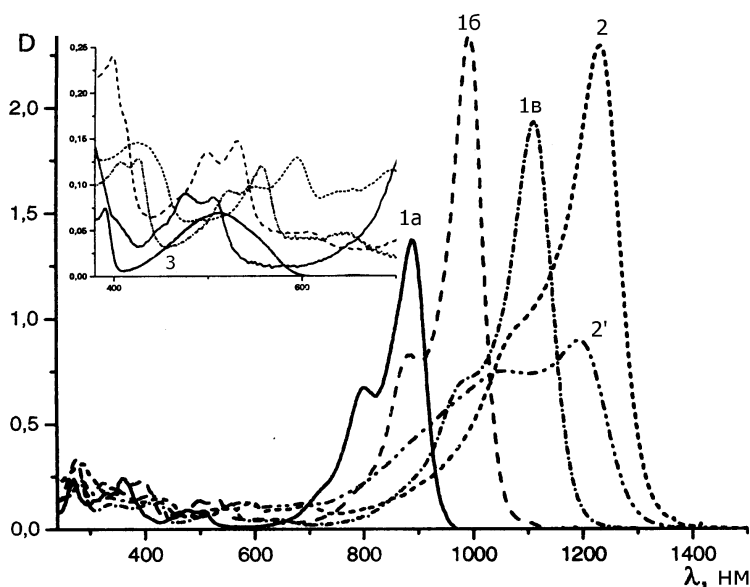


Рис. 1. Спектры электронного поглощения цианиновых красителей 1, 2 и соли 3 в дихлорметане (1 а–в, 2, 3 – в выноске) и в ацетонитриле 2’.

норного высшего заполненного уровня [7]. Как видно, уже при $n=1$ карбоцианин поглощает в сравнительно длинноволновой области: $\lambda_{\max}=889$ нм (в CH_2Cl_2). Столь глубокое поглощение красителей на основе 7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индола можно связать с собственной разветвленной π -системой обеих концевых групп. Вследствие межэлектронного взаимодействия в таких системах обеспечивается высокое расположение высшего занятого уровня катионного цианинового краси-

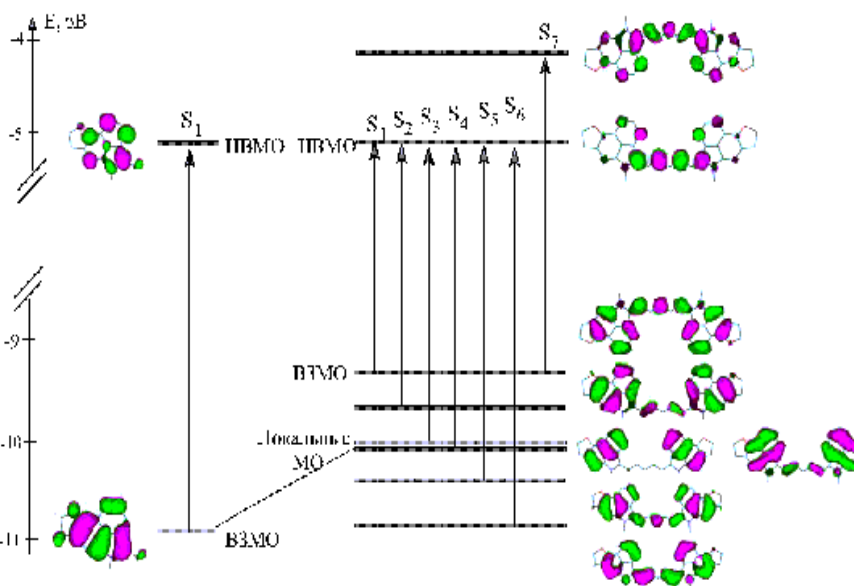


Рис. 2. Молекулярные орбитали и электронные переходы в соли 3 (а) и цианине 1 (б) при $n=2$.

Расчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов

Соединение (<i>n</i>)	Переход	λ , нм	f	V , нм	Симметрия	$\lambda^*_{\text{эксп}}$	$V_{\text{эксп}}$	
						нм		
1a (1)	$S_0 \rightarrow S_1$	888	0.656		B_1	889		
OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	589	0.139		A_1	**		
0.32	$S_0 \rightarrow S_3$	555	0.194		B_1	505		
	$S_0 \rightarrow S_4$	510	0.027		A_1	475		
	$S_0 \rightarrow S_5$	452	0.009		B_1	**		
	$S_0 \rightarrow S_6$	437	0.0001		A_1	**		
	$S_0 \rightarrow S_7$	398	0.582		B_1	358		
	16 (2)	$S_0 \rightarrow S_1$	972	0.824	84	B_1	993	104
OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	617	0.195	28	A_1	607		
0.29	$S_0 \rightarrow S_3$	572	0.156	17	B_1	530	25	
	$S_0 \rightarrow S_4$	541	0.016	31	A_1	498	23	
	$S_0 \rightarrow S_5$	480	0.001	28	B_1	**		
	$S_0 \rightarrow S_6$	450	0.0001	13	A_1	**		
	$S_0 \rightarrow S_7$	429	0.474	31	B_1	398	40	
	1в (3)	$S_0 \rightarrow S_1$	1109	0.834	137	B_1	1112	119
OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	673	0.191	56	A_1	648	41	
0.24	$S_0 \rightarrow S_3$	607	0.106	35	B_1	557	27	
	$S_0 \rightarrow S_4$	588	0.002	47	A_1	522	24	
	$S_0 \rightarrow S_5$	534	0.025	54	B_1	**		
	$S_0 \rightarrow S_6$	480	0.103	30	A_1	**		
	$S_0 \rightarrow S_7$	466	0.178	37	A_1	425	27	
	2	$S_0 \rightarrow S_1$	1224	0.823	115	B_1	1233	121
	OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	733	0.185	60	A_1	695	47
0.20	$S_0 \rightarrow S_3$	613	0.088	6	B_1	595	38	
	$S_0 \rightarrow S_4$	594	0.007	6	A_1	550	28	
	$S_0 \rightarrow S_5$	565	0.004	31	B_1	**		
	$S_0 \rightarrow S_6$	508	0.0063	28	A_1	**		
	$S_0 \rightarrow S_7$	485	0.112	19	B_1	425***	0	
	3	$S_0 \rightarrow S_1$	498	0.149	—	—	514	
	OWF	$S_0 \rightarrow S_2$	394	0.302	—	—	391	
0.52	$S_0 \rightarrow S_3$	326	0.221	—	—	329		

* Для растворов в дихлорметане; ** на спектре не идентифицированы; *** перегиб на спектральной кривой.

теля, а следовательно — значительного уменьшения энергетической щели и, соответственно, значительного батохромного эффекта по сравнению с типичными цианинами, производными индолена, бензтиазола, хинолина, поглощающих при той же длине полиметиновой цепи в области 500—600 нм [1, 6].

При удлинении хромофора путем введения ви-

ниленовых групп число π -уровней возрастает, и, следовательно, положение ВЗМО повышается, при практически неизменном положении солитонного нижнего вакантного уровня (рис. 2), так что ширина щели закономерно уменьшается и длинноволновая полоса, в результате этого, претерпевает так называемый виниленовый сдвиг: $V_n = \lambda_{n+1} - \lambda_n$. Как видно из рис. 1, а также из таблицы, величина первого сдвига $V_1 = 104$ нм, что меньше величины V_n для высших винилогов: $V_2 = 119$ и $V_3 = 121$ нм. Можно предположить, что в карбоцианине ($n = 1$) влияние локальных МО концевых остатков на положение верхнего занятого уровня максимально, что и приводит к дополнительному уменьшению ширины энергетической щели. У высших же винилогов ($n = 2—4$) расстояние между локальными уровнями и делокализованным верхним занятым уровнем должно увеличиваться из-за смещения вверх положения последнего, а, следовательно, на изменение ширины щели у высших винилогов влияет практически только удлинение полиметиновой цепи, подобно обычным цианиновым красителям [1, 6].

Как видно из рис. 1, переход от карбоцианина к дикарбоцианину сопровождается увеличением интенсивности длинноволновой полосы поглощения. Дальнейшее же удлинение хромофора на одну виниленовую группу, наоборот, вызывает уменьшение интенсивности у трикарбоцианина ($n=3$) с одновременным уширением спектральной полосы. Переход к тетракарбоцианину 2, содержащему в середине цепи триметиленовый мостик, который стабилизирует молекулу красителя, сопровождается небольшим ростом интенсивности полосы, однако при этом ее ширина возрастает. Подобное падение интенсивности спектральной полосы у красителей, поглощающих в области глубже 1000 нм, было подробно исследовано ранее на винилогических рядах пиридоцианинов [8] и тиацианинов [9, 10]. Было показано, что такой спектральный эффект обусловлен возможностью существования в растворе формы катионного красителя, в котором волна чередующихся частичных зарядов (зарядовый солитон) и волна длин углерод-углеродных связей (геометрический солитон) расположены несимметрично. Несимметричная форма, как обладающая дипольным моментом, чувствительна к изменению полярности растворителя. Как видно из рис. 1, переход от хлористого метилена к более

полярному ацетонитрилу у красителя 2 сопровождается уширением полосы. Квантово-химические расчеты показывают, что оптимизированные длины связей, одинаково удаленных от центра хромофора, в тетракарбоцианине 2 не одинаковы: 1.4039, 1.3828, 1.3991, 1.3900, 1.4186, 1.3813, 1.4255, 1.3682, 1.4130, 1.3767 Å, в то время как в трикарбоцианине сохраняется симметрия молекулярной геометрии: 1.3931, 1.3930, 1.3994, 1.3932; 1.3932, 1.3994, 1.3930, 1.3931 Å. Для расчета характеристик электронных переходов симметричной формы тетракарбоцианина 2 была использована симметричная оптимизированная геометрия трикарбоцианина (1, $n=3$), затем молекула в середине цепи удлинялась на одну виниленовую группу, причем длины новых связей делали равными таковым в середине цепи трикарбоцианина; длины же связей на концах цепи, зависящие, как было показано ранее [7, 9, 10], прежде всего от химического строения концевых групп, оставались неизменными. При исследовании нарушения симметрии у высших винилогов цианиновых красителей [7, 9, 10] было сделано предположение, что в растворе существуют одновременно и симметричная, и несимметричная формы, и барьер перехода между ними зависит от основности концевых остатков, общей длины хромофора и полярности растворителя. Как видно из данных расчета и анализа спектров поглощения, в цианиновых красителях, производных 7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индола, нарушение симметрии происходит при более короткой длине полиметиновой цепи ($n=4$), чем в пиридоцианинах [8] или тиацианинах [9, 10] ($n=5$). Увеличение полярности растворителя смещает равновесие обеих форм, стабилизируя дипольную форму с несимметричным распределением электронной плотности в хромофоре. Поэтому несимметричная форма должна поглощать в более коротковолновой области, и увеличение ее присутствия проявляется в росте интенсивности коротковолнового плеча кривой поглощения тетракарбоцианина 2 при переходе к высокополярному ацетонитрилу.

Высшие возбужденные состояния. Из рис. 2 и расчетов следует, что следующий по энергии переход $S_0 \rightarrow S_2$ описывается преимущественно конфигурацией: $| \text{ВЗМО-1} \rightarrow \text{НВМО} \rangle$, причем ее вклад практически не меняется с удлинением цепи (соответствующий коэффициент в разложении конфигурационного взаимодействия [6] равен 0.85—0.89). Обе МО, участвующие в переходе, симметричны, вследствие чего переход является симметричным, ${}^1A_1 \rightarrow {}^2A_1$, и поляризован перпендикулярно полиметиновому хромофору. Согласно расчетам, длина

волны второго перехода должна быть меньше, по сравнению с таковой для первого перехода, на 299 нм у карбоцианина, на 355, 436 и 491 нм, соответственно, у высших гомологов. При установлении соответствия между рассчитанными и экспериментально наблюдаемыми переходами необходимо учитывать, что полуэмпирический метод ZINDO/S параметризован таким образом, чтобы наиболее корректно рассчитывать переход $S_0 \rightarrow S_1$. Данные в таблице получены варьированием переменного параметра OWF именно по этому критерию. Как показал детальный анализ всех переходов исследуемых красителей, рассчитанные значения длин волн соответствующих высших идентифицированных переходов превышают экспериментальные значения на 50—80 нм. В принципе, переходы в высшие возбужденные состояния можно было бы рассчитать при специально подобранных для них значениях параметра OWF, чтобы достичь лучшей корреляции, однако здесь мы ограничились только установлением номера перехода и соответствующей полосы в спектре, симметрии и соотношения сил осцилляторов, f_n , то есть, прежде всего, природы электронных переходов — какие именно орбитали в них участвуют и где они локализованы.

В спектрах дикарбоцианина и двух высших винилогов, как видно из выноски на рис. 1, на удалении, соответственно, свыше 355 нм ($n=2$), 436 нм ($n=3$) и 491 нм (краситель 2) действительно наблюдается пик слабоинтенсивной полосы, интенсивность которой, хотя и мало, но регулярно повышается при удлинении полиметиновой цепи. Ее можно идентифицировать как симметричный переход $S_0 \rightarrow S_2$.

В карбоцианинах второй наблюдаемый максимум имеет длину волны 505 нм, вслед за ним расположен максимум 475 нм. Однако эта полоса не может быть проявлением перехода $S_0 \rightarrow S_2$, поскольку похожая полоса с аналогичной парой четких максимумов наблюдается и в спектрах высших винилогов, причем она претерпевает регулярный bathochromic сдвиг при увеличении числа виниленовых групп в хромофоре и расположена после слабоинтенсивной полосы, идентифицированной нами выше как проявление второго перехода в этих красителях. Экстраполируя положение полосы, обусловленной переходом $S_0 \rightarrow S_2$, и, учитывая расхождение рассчитанных и наблюдаемых длин волн высших переходов, можно предположить, что у карбоцианина соответствующая полоса должна быть локализована в области 580—600 нм. Такому выводу несколько противоречит рассчитанное значение силы осциллятора ($f_2 = 0.139$), сравнимое с величи-

ной $f_3 = 0.139$ для следующего перехода, проявляющегося в виде максимума при 505 нм более интенсивной полосы. Однако если предположить, что молекула карбоцианина конформационно неоднородна, тогда расчеты (с той же параметризацией) дают значительно меньшую величину осциллятора: $f_2 = 0.047$ ($\lambda_2 = 496$ нм). Таким образом, в цианиновых красителях 1 и 2 природа первых двух переходов обусловлена скачками электрона с двух верхних делокализованных МО на солитонный уровень (НВМО).

В следующих четырех высших переходах, как видно из рис. 2, также участвует один из более низких заполненных уровней и тот же солитонный вакантный уровень. Это связано с тем, что из-за наличия разветвленной π -системы донорных концевых остатков плотность заполненных уровней вблизи энергетической щели значительно больше в катионных сопряженных системах. Орбитали ВЗМО-2 и ВЗМО-3 образованы из исходных орбиталей Φ_{loc1} и Φ_{loc2} , локализованных преимущественно в концевых группах, так что:

$$\begin{aligned} | \text{ВЗМО-2} \rangle &= 2^{-1/2}(\Phi_{loc1} - \Phi_{loc2}) ; \\ | \text{ВЗМО-3} \rangle &= 2^{-1/2}(\Phi_{loc1} + \Phi_{loc2}) . \end{aligned}$$

То есть, рассматриваемые орбитали являются антисимметричной и симметричной комбинацией локальных МО. В отличие, например, от полиметиновых красителей с остатками 2,6-дифенилзамещенного пирилия или тиопирилия, у которых локальные МО симметричны относительно связи между концевой группой и полиметиновой цепью и имеют узел молекулярных функций на атоме углерода, связанного с основным хромофором, вследствие чего они вырождены и не чувствительны к длине хромофора [11], в цианинах 1 и 2 локальные орбитали, во-первых, не вырождены, а во-вторых, с удлинением цепи положение соответствующих локальных уровней регулярно повышается из-за взаимодействия с возрастающим числом π -уровней полиметиновой цепи. Так, расчеты (ZINDO/S с соответствующими значениями параметра OWF) дают: $\epsilon_{\text{ВЗМО-2}}/\epsilon_{\text{ВЗМО-3}} = -10.403/-10.480$ эВ (1, $n=1$); $-10.08/-10.180$ эВ (1, $n=2$); $-9.750/-9.884$ эВ (1, $n=3$); $-9.466/-9.544$ эВ (2, симметричная форма); $-9.378/-9.526$ эВ (2, несимметричная форма). Поэтому в отличие от пирилоцианинов и их гетероаналогов, у которых энергии переходов с локальных уровней на солитонный (и положение соответствующих полос) практически совпадают с энергией первого перехода и положением длинноволновой полосы соответствующей соли, у красите-

лей 1, 2, производных 7,8-дигидро-бензо[cd]фуоро[2,3-*f*]индола, полосы, связанные с локальными переходами, должны быть расщепленными и батохромно смещенными по сравнению со спектром соли 3. Расчеты (при тех же значениях параметра OWF) показывают значительное расщепление переходов $S_0 \rightarrow S_3$ и $S_0 \rightarrow S_4$, которое уменьшается у высших винилогов (см. таблицу). Исходя из расхождения рассчитанных и экспериментальных характеристик, можно предположить, что этим переходам должна отвечать наблюдаемая в спектрах полоса с двумя четкими максимумами 505 и 475 нм в карбоцианине и регулярно смещающаяся батохромно третья полоса такой же формы в ди-, три- и тетракарбоцианине. Как видно из таблицы, расчеты предсказывают значительное различие сил осцилляторов f_3/f_4 , поскольку первый из этих двух переходов антисимметричен, ${}^1A_1 \rightarrow {}^2B_1$, а второй — симметричен, ${}^1A_1 \rightarrow {}^3A_1$, и должен быть практически запрещенным. Однако из спектров, представленных на вставке рис. 1, четко видно, что интенсивность обоих максимумов близка, только в тетракарбоцианине 2 интенсивность второго максимума (550 нм) меньше, чем для более длинноволнового максимума (595 нм). Оценки расстояния между двумя максимумами анализируемой полосы (1280, 1180, 1200, 1360 см^{-1}) показывают, что оно близко к таковому для колебательного перехода, характерного для длинноволновой полосы типичных цианиновых красителей: 1200—1400 см^{-1} [1, 6]. Поэтому следует предположить, что наблюдаемые два близко расположенных максимума принадлежат двум колебательным переходам одного и того же электронного перехода $S_0 \rightarrow S_3$, в то время как симметричный переход $S_0 \rightarrow S_4$ со значительно меньшим значением силы осциллятора f_4 просто “спрятан” под вторым колебательным максимумом третьего перехода.

Низкие значения силы осциллятора расчеты предсказывают и для следующих двух антисимметричного и симметричного переходов, соответственно, $S_0 \rightarrow S_5$ и $S_0 \rightarrow S_6$, формируемых также за счет заполненных МО и той же НВМО (см. таблицу и рис. 2). Вследствие этого оба перехода не обнаруживают себя в виде отдельных полос с четко выраженными максимумами.

В то же время полоса более интенсивная (по сравнению с полосой, соответствующей переходу $S_0 \rightarrow S_3$) и наблюдаемая при $\lambda_{\text{max}} = 358$ нм у первого винилога из серии 1, претерпевающая батохромный сдвиг при удлинении хромофора и проявляющаяся в виде плеча ($\lambda_{\text{max}} \approx 450$ нм) на длинноволновом склоне полосы с $\lambda_{\text{max}} = 425$ нм у тетракар-

боцианина 2, должна соответствовать переходу $S_0 \rightarrow S_7$, в котором, в отличие от всех шести предыдущих переходов, участвует, как можно видеть из рис. 2, следующая вакантная МО. Хотя этот переход является симметричным и поляризован перпендикулярно к полиметиновому хромофору, его сила осциллятора увеличена по сравнению с таковой у типичных индо-, тио- или хиноцианинов, поскольку в красителях 1 и 2 участвующие орбитали делокализованы в значительной мере и на атомах концевых остатков, сопряженная система которых сильно вытянута перпендикулярно полиметиновой цепи, тем самым значительно увеличивая соответствующую компоненту дипольного момента перехода $\mu_{0 \rightarrow 7}$. Рассчитанные виниленовые сдвиги — одного порядка со смещениями максимума полосы, соответствующей переходу $S_0 \rightarrow S_7$, как можно видеть при сравнении соответствующих данных в таблице. Трансформация же полосы при удлинении хромофора в винилогическом ряду красителей 1, 2 обусловлена, по-видимому, наличием последующих высших переходов, силы осцилляторов которых, как показывают расчеты, сравнимы со значением f_7 . Однако детальный анализ этих переходов затруднителен.

Таким образом, анализ спектральных данных и результатов квантово-химического расчета позволил идентифицировать природу электронных переходов в винилогической серии цианинов 1, 2, производных 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индола и показать, что в первых двух переходах, а также в переходе $S_0 \rightarrow S_7$ участвуют, в основном, делокализованные МО, в то время как в переходах $S_0 \rightarrow S_3$ и $S_0 \rightarrow S_4$ основную роль играют орбитали, локализованные преимущественно в концевых остатках, вследствие чего соответствующие переходы сопровождаются переносом электронной плотности с гетероостатков на полиметиновую цепь, в отличие от переходов между делокализованными МО, когда электронная плотность переносится на соседние атомы.

Спектр ЯМР ^1H красителя 2 записан на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 с внутренним стандартом ТМС, электронные спектры поглощения — на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в концентрации $c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

5-Бутил-4-(3-{3-[3-(5-бутил-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден]-проп-1-енил]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден}-проп-1-енил)-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолий-5-тетрафторборат (2). В атмосфере аргона раствор 0.73 г (2 ммоль) соли 3, 0.38 г (1

ммоль) *N*-фенил(2-{3-[2-анилиноэтилен]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден}этилиден)аммоний хлорида [12] в 5 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.28 мл (2 ммоль) триэтиламина перемешивали при 25 °С 1 ч, фильтровали, осаждали 80 мл сухого диэтилового эфира. Чистый краситель получали хроматографированием на колонке с силикагелем (Silicagel Merck 100), элюент — дихлорметан. Выход 0.3 г, 37 %. $T_{\text{пл}} > 250$ °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 0.94 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.06–1.14 (м, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.35–1.45 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.51 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=5.7$, 2CH_3), 1.65–1.73 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.50–2.58 (м, 2H, CH_2), 2.87–2.95 (м, 4H, 2CH_2), 3.41–3.47 (м, 2H, CH_2), 4.00–4.10 (м, 4H, 2NCH_2), 5.15–5.20 (м, 2H, CH), 6.56–6.69 (м, 4H, $\text{CH}_{\alpha}+\text{CH}_{\alpha'}$, $\text{CH}_{\gamma}+\text{CH}_{\gamma'}$), 7.23 (с, 2H, ArH), 7.75 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, ArH), 7.86–7.98 (м, 7H, $\text{CH}_{\beta}+\text{CH}_{\beta'}$, ArH), 8.25–8.30 (м, 2H, ArH). λ_{max} нм, ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/моль·см), дихлорметан: 1073 (9.35), 1232 (22.94); ацетонитрил: 1059 (7.49), 1194 (8.93).

Найдено, %: С 74.75, Н 7.00, N 3.51. $\text{C}_{50}\text{H}_{55}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.81, Н 6.91, N 3.49.

РЕЗЮМЕ. Досліджено спектральні властивості і природу електронних переходів у ціанінових барвниках похідних 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]індолу. Показано, що дані барвники мають рекордно глибоке забарвлення порівняно з барвниками на основі інших азотовмісних гетероциклів. Квантово-хімічні розрахунки дозволили ідентифікувати природу електронних переходів у вінілогічному ряді нових барвників.

SUMMARY. Spectral characteristics and the nature of electron transition in cyanine dyes, derivatives of 7,8-dihydrobenzo[cd]furo[2,3-f]indole have been studied. It was shown, that dyes, derivatives of this new heterocyclic system, are of record-deep colour as compared with those based on other nitrogenated heterocycles. Quantum chemical calculations allowed to identify the nature of electron transitions in vinylogous series of new dyes.

1. Mishra A. // Chem. Rev. -2000. -**100**. -P. 1973—2011.
2. Meyers F., Marder S.R., Perry J.W. / Ed. L.V. Interrante, M.J. Hampden-Smith. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH. Inc., 1998. -P. 207—268.
3. Negres R., Przhonska O.V., Hagan D.J. et al. // J. on selected topics in Quantum Electronics. -2001. -№ 7. -P. 849—863.
4. Михайленко Ф.А., Василенко Н.П., Качковський А.Д., Рожинський Ю.И. // Журн. орган. хімії. -1982. -**18**, № 2. -С. 425—441.
5. Давиденко І.Г., Сломинський Ю.Л., Качковський А.Д., Толмачев А.И. // Укр. хім. журн. -2008. -№ 4. -С. 105—113.

6. Качковский А.Д. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 8. -С. 715—734.
7. Качковский А.Д. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**. -С. 133—154.
8. Tolbert L.M. // Acc. Chem. Res. -1992. -**25**. -P. 561—568.
9. Lepkovich R.S., Przhonska O.V., Hales J.M. et al. // Chem. Phys. -2004. -**305**. -P. 259—270.
10. Kachkovski A.D., Tolmachev A.I., Slominski Yu.L. et al. // Dyes and Pigments. -2005. -**64**. -P. 207—216.
11. Kachkovski A.D., Kudinova M.A., Derevyanko N.A., Tolmachev A.I. // Ibid. -1991. -**16**. -P. 137—148.
12. Сломинский Ю.Л., Смирнова А.Л., Кудинова М.А. и др. // Укр. хим. журн. -1978. -**44**, № 8. -С. 838—840.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 21.09.2007

УДК 547.541:544.421.032.76

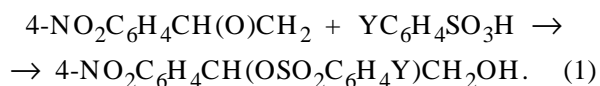
И.В. Шпанько, И.В. Садовая

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ 4-НИТРОФЕНИЛОКСИРАНА С АРЕНСУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В СМЕСИ ДИОКСАНА И ДИГЛИМА

Изучена кинетика реакций 4-нитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами $YC_6H_4SO_3H$ ($Y = 4-OCH_3, 4-CH_3, H, 4-Cl, 3-NO_2$) в смеси диоксана и диглима (1:1 по объему) при 265, 287, 303 К. Проведен перекрестный корреляционный анализ результатов кинетических данных. Показано, что совместные эффекты структуры и температуры в перекрестной реакционной серии являются неаддитивными. Определены изопараметрические точки по параметрам варьируемых факторов и предложена их механистическая интерпретация.

Разнообразие реакций раскрытия оксиранового цикла, их уникальные синтетические возможности, особенности механизмов, все это привлекает к ним внимание исследователей на протяжении многих десятилетий (см., например, обзоры [1—3] и цитируемую там литературу). Актуальной задачей химии оксиранов является установление количественных закономерностей раскрытия оксиранового цикла под воздействием различных перекрестно варьируемых факторов (структура, среда, температура и т.д.). В данном аспекте эти процессы все еще мало исследованы. Удобными для изучения совместных эффектов структуры и температуры являются реакции арилоксиранов с органическими кислотами разной природы [4—6].

В настоящей работе изучено взаимное влияние температуры и структуры аренсульфоновых кислот ($Y = 4-OCH_3, 4-CH_3, H, 4-Cl, 3-NO_2$) на скорость их взаимодействия с 4-нитрофенилоксираном (реакции (1)) в смеси диоксана с диглимом (1:1 по объему), проведен перекрестный корреляционный анализ результатов многофакторного кинетического эксперимента, обсужден механизм процесса.



В указанном смешанном растворителе ско-

рость реакций (1) оказалась удобной для измерения в температурном интервале 265—303 К. Как было установлено ранее [4—6], продуктами реакций арилоксиранов с кислотными реагентами являются первичные спирты. Для измерения скорости процесса взаимодействие между реагентами прерывали добавлением в кинетическую пробу раствора НВг в ледяной уксусной кислоте. По истечении 45 мин не вступившее в реакцию с оксираном избыточное количество НВг определяли потенциометрическим титрованием водным раствором $AgNO_3$. Кинетику реакций (1) изучали при более чем десятикратном избытке аренсульфоновых кислот (НА) относительно начальной концентрации оксиранового субстрата (S): $[НА]_0 \gg [S]_0 = (1-6) \cdot 10^{-3}$. Во всех случаях при фиксированных концентрациях $[НА]_0$ наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка (k_1, c^{-1}) сохраняли постоянство по ходу процесса (погрешность их определения не превышала 5 %) и не изменялись при варьировании $[S]_0$, то есть выполнялся первый порядок по оксирану. Вместе с тем между k_1 и $[НА]_0^2$ соблюдались линейные зависимости ($r \geq 0.996$) с экстраполяцией на начало координат, что указывает на второй порядок относительно НА. Итак, исследуемый процесс имеет общий третий порядок и его скорость описывается уравнением: