

7. Elgemeie G.E.H., Alnaimi I.S., Gawad M.A. // J. Chem. Res. Miniprint. -1995. -№ 2. -P. 0424—0433.
8. Elnagdi M.H., Abdelrazek F.M., Ibrahim N.S. et al. // Tetrahedron. -1989. -45, № 11. -P. 3597—3604.
9. Viewed H., Leistner S., Wagner G. // Pharmazie. -1988. -43, № 5. -S. 358—359.
10. Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -2005. -№ 8. -С. 1180—1183.
11. Дяченко В.Д., Чернега А.Н. // Там же. -2005. -№ 7. -С. 1053—1059.
12. Дяченко В.Д. // Журн. общ. химии. -2006. -76, вып. 2. -С. 299—308.
13. Stork G., Yandesman H.K. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -78, № 19. -P. 5128—5129.
14. Stork G., Brizzolara A., Landesman H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1963. -85, № 2. -P. 207—222.
15. Дяченко В.Д. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 2. -С. 116—120.

Национальный педагогический университет
им. Тараса Шевченко, Луганск

Поступила 27.09.2007

УДК 547.814.5:541.651

М.А. Кудинова, Д.А. Мельник, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев

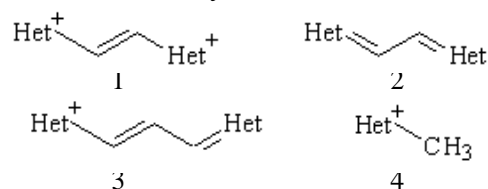
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ α,ω -ДИГЕТЕРИЛ-ЭТИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ ФЛАВИЛИЯ

Синтезированы этилен-дикатионы, содержащие в качестве концевых групп остатки флавилия и его метокси-производных, а также соответствующие нейтральные полиены и катионные полиметиновые красители. С помощью спектральных и квантово-химических методов исследована природа полос поглощения. Показано, что переход от нейтральных молекул к полиметин-катионам и полиен-дикатионам сопровождается закономерным смещением энергетической щели вниз и уменьшением взаимодействия орбиталей донорных концевых остатков. В результате электронные переходы в дикатионах полиенов вырождены и имеют высокую энергию, в отличие от глубоководных катионов полиметиновых красителей. Из-за низкого расположения граничных орбиталей дикатионы этиленов наиболее чувствительны к влиянию донорной метоксигруппы.

Пирилоцианины, их аннелированные производные – флавилоцианины – и гетероаналоги синтезированы давно [1—3]. Детально исследованы их спектральные свойства и установлена природа полос поглощения [1—4]. Показано, что глубокое поглощение ионных полиметиновых красителей по сравнению с нейтральными α,ω -дигетерилзамещенными полиенами или полиметин-радикалами связано с появлением в энергетической щели уровня заряда (примесного или солитонного уровня) [5—7], в то время как, например, нейтральные радикалы цианиновых красителей поглощают значительно выше — в области 400—500 нм [8]. Также известно, что энергия первого электронного перехода, ответственного за окраску, у дикатион-полиенов с теми же концевыми гетероциклическими группами существенно выше, чем у полиметиновых красителей, подобно соответствующим полиенам в нейтральной формах [8, 9]. Такой экспериментальный факт обычно приписывается влиянию значительного чередования длин углерод-углеродных связей в хромофоре. Однако подроб-

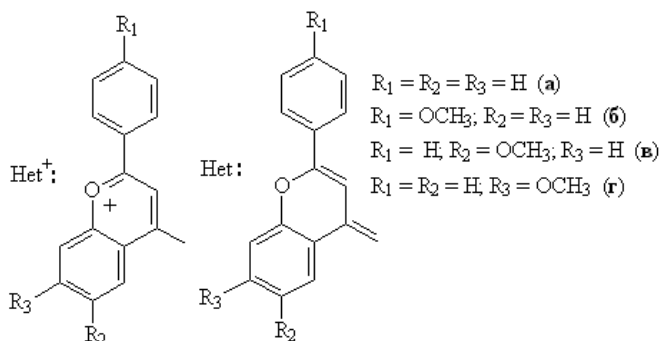
ный анализ природы полос поглощения, особенно полос в коротковолновой области, связанных с переходами в высшие возбужденные состояния, не проводился.

В настоящей работе представлены результаты спектрального и квантово-химического исследования серии α,ω -дигетерил-полиенов с минимальной длиной полиметинового хромофора и с гетероостатками сравнительно большой эффективной длины. В качестве объектов были выбраны этилены в ионной (1 а-г) и нейтральной (2 а-г) формах. Кроме того, для сравнения проведено исследование монокатионов полиметиновых красителей с теми же концевыми группами (3 а-г), а также соответствующих солей (4 а-г).



Здесь Het^+ и Het представлены в виде:

© М.А. Кудинова, Д.А. Мельник, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев, 2008



В качестве противоионов использовались анионы Br^- (1) и ClO_4^- (3, 4).

Флавилоцианины (3 а–г) и соответствующие соли (4 а–г) были синтезированы по описанной ранее методике [1, 3]. Соединения 2 а–г получали, как описано для 2 а [10], нагреванием соответствующих флавилиевых солей в пиридине. Дикатионы (1 а–г) получали окислением 1,2-ди(2-фенилбензо-пиранилиден-)этиленов (2 а–г) перхлоратом меди, как было описано в [10] при получении (1 а), либо ионогенным присоединением к ним брома, подобно тому, как это делалось с производными азотсодержащих гетероциклов [11] и с бис-(пиранилиденами-4) [12]. Второй метод имеет преимущества, поскольку соли образуются в виде бромидов, которые лучше растворимы, что облегчает очистку и идентификацию.

Т а б л и ц а 1

Спектральные данные синтезированных соединений 1–4

Тип	Характеристики спектра	Соединение			
		а	б	в	г
1	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	352	345	346	395 (3.05)
		438	508	442	475 (2.75)
	$\Delta\lambda$, нм		+70	+4	+37
2	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	291 (1.10)	309 (2.67)		303 (2.86)
		475 (2.62)	475 (5.06)	480 (4.95)	484 (4.26)
	$\Delta\lambda$, нм		0	+5	+9
3	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	374 (3.40)	395 (2.57)	374 (1.57)	407 (2.33)
		704 (19.00)	445 (2.25)	718 (13.5)	431 (4.78)
			725 (15.10)		696 (19.95)
	$\Delta\lambda$, нм		+21	+14	-8
4	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	386 (2.58)	429 (4.32)	369 (2.19)	417 (3.80)
				414 (1.66)	
	$\Delta\lambda$, нм		+43	+28	+31

П р и м е ч а н и е: $\Delta\lambda$, нм — смещение длинноволновой полосы по сравнению с незамещенным соединением.

Вид спектров поглощения соединений 1–4 и соответствующие характеристики представлены на рис. 1 и в табл. 1. Для корректной интерпретации полученных спектральных данных были выполнены квантово-химические расчеты оптимизированной молекулярной геометрии (приближения AM1) и энергий электронных переходов (приближение ZINDO/S из пакета Hyper Chem). Значение параметра OWF (overlap weight factor) варьировалось от 0.59 для солей 4 и дикатионов 1 до 0.47 для нейтральных полиенов 2 и 0.37 для полиметиновых красителей 3. В расчетах использовались 36 конфигураций с участием 9 заполненных МО и 4 вакантных МО. Вычисленные характеристики переходов представлены в табл. 2.

Согласно расчетам, центральная углерод-углеродная связь в хромофоре дикатионов 1 укорочена, в то время как длина двух формально одинарных связей значительно больше, подобно обычным полиенам [13]. Так, вычисленные длины связей в цепи дикатион-полиена 1 а следующие: $l_{C-C} = 1.455$; $l_{C=C} = 1.349$ Å. Приблизительно такое же различие в длинах связей получено и для нейтрального полиена 2 а: $l_{C-C} = 1.435$; $l_{C=C} = 1.359$ Å. Напротив, длины связей в полиметиновой цепи монокатиона 3 а, полученные при оптимизации геометрии, оказываются выравненными: $l_{C-C} = 1.394$, 1.394 , 1.394 Å. Введение метокси-группы практически не меняет степень альтернирования C–C-связей в открытом хромофоре.

Как известно [13], чередование длин соседних связей приводит к увеличению энергетической щели. Однако расчеты показывают, что этот эффект невелик: при переходе от идеализированной геометрии к оптимизированной длина волны первого перехода должна уменьшается на 24 нм в соединении 1 а, на 45 нм — в 2 а и только на 2 нм — в катион-полиметине 3 а.

Вторым фактором, влияющим на энергии электронных переходов, является различие в относительном положении граничных молекулярных уровней в нейтральных сопряженных молекулах и их ионах. Из рис. 2, где, приведено положение граничных и близких к ним уровней для соединений 1–3, видно, что регулярное увеличение положительного заряда ведет к смещению вниз

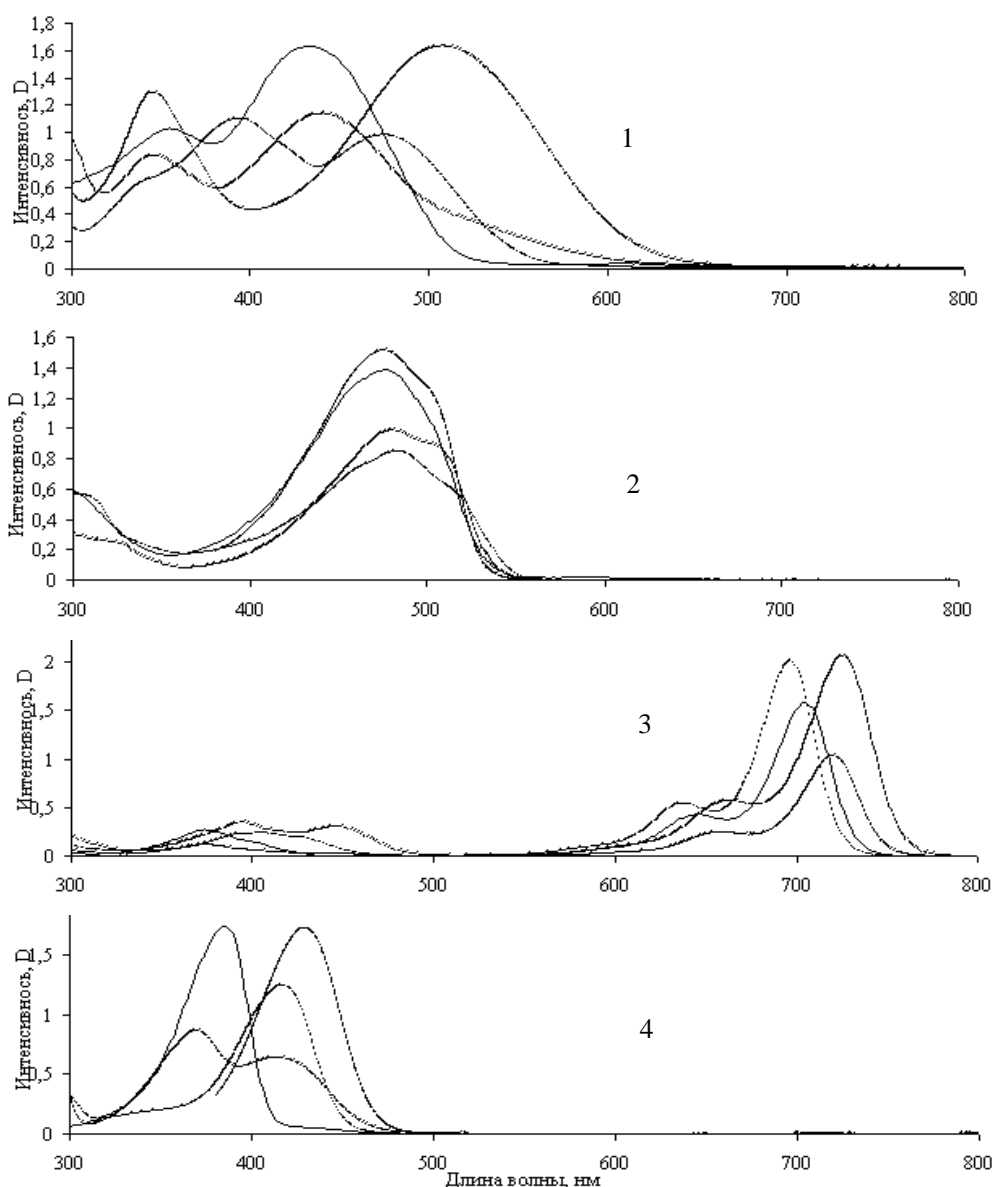


Рис. 1. Спектры поглощения соединений 1-4: — (а); - • - • - (б); - - - (в); - - - - (г);
 1-Br⁻-4: 1-Br⁻ с $\approx 4 \cdot 10^{-5}$; 2 с $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ г·моль/л; 3 с $\approx 1 \cdot 10^{-5}$; 4 с $\approx 4 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ г·моль/л.

не только заполненных, но и вакантных энергетических уровней.

Расчеты показали, что общая π -система соединений 1-3 образована в основном за счет разветвленных подсистем обеих концевых групп. Этиленовый мостик в нейтральном полиене 2 вносит одну заполненную и одну вакантную π -орбиталь. Взаимодействие орбиталей концевых групп между собой и с орбиталями открытой цепи формирует общий спектр энергетических уровней, причем, как видно из рис. 2, а, оба граничных уровня отделены от следующих уровней. В то же время энер-

гии орбиталей $|НВМО+1\rangle$ и $|НВМО+2\rangle$ близки, различаются только на 0.19 эВ, что должно приводить к близким значениям энергий переходов с участием этих МО. В катион-полиметине 3 а близкими по энергии оказываются $|ВЗМО-1\rangle$ и $|ВЗМО-2\rangle$; расщепление составляет всего 0.06 эВ.

В отличие от нейтральных полиенов 2 и полиметин-катионов 3 открытая цепь в дикатионах 1 не вносит электроны в общую π -систему, а формирует две нижние вакантные МО. В результате две верхние заполненные МО являются квазивырожденными: величина расщепления — 0.05 эВ.

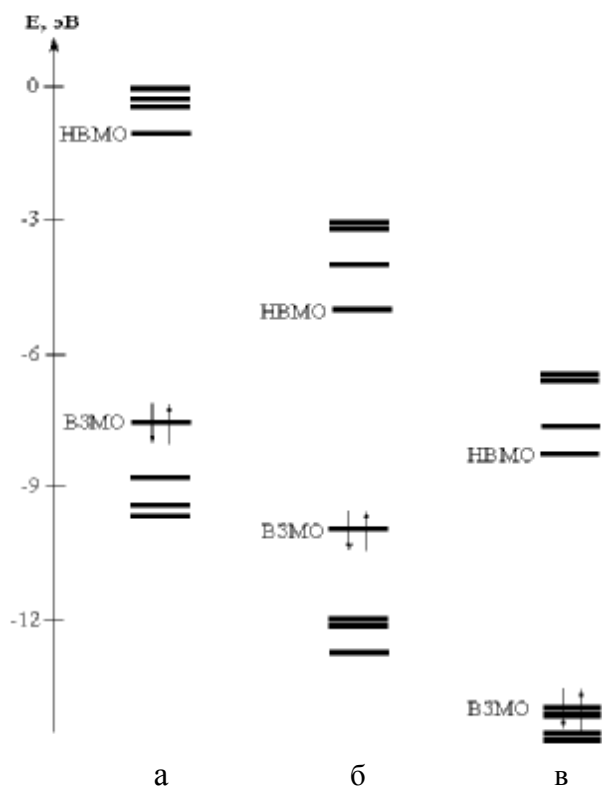


Рис. 2. Энергии и форма молекулярных орбиталей в нейтральном полиене 2а (а), катион-полииметине 3а (б) и дикатион-полиене 1а (в).

Как видно из рис. 2, в и 3, а, вторую группу вырожденных МО в незамещенном дикатионе 1 а, с еще меньшей величиной расщепления, ≈ 0.01 эВ, образуют орбитали $|ВЗМО-2\rangle$ и $|ВЗМО-3\rangle$, локализованные полностью в фенильном заместителе концевых остатков. Наоборот, фенильный заместитель, как видно из рис. 3, а, не принимает участие в двух следующих орбиталях, так что $|ВЗМО-4\rangle$ и $|ВЗМО-5\rangle$ делокализованы в основном на бензольном кольце флавилиевых гетероциклов. Полностью делокализованной оказывается симметричная орбиталь $|ВЗМО-6\rangle$, переход с которой на антисимметричную $|НВМО\rangle$ поляризован вдоль хромофора и имеет, вследствие сильного перекрытия участвующих МО, сравнительно высокий дипольный момент и, соответственно, высокую силу осциллятора.

Столь разное расположение граничных и близких к ним уровней обуславливает разную природу электронных переходов в нейтральных полиенах 2, катион-полииметинах 3 и дикатион-полиенах 1, что экспериментально проявляется в особенностях их спектров поглощения.

Из данных табл. 2 видно, что в незамещен-

ных соединениях 1 а, 2 а и 3 а первый переход почти целиком определяется конфигурацией с однократно заполненными граничными МО, то есть скачком электрона с $|ВЗМО\rangle$ на $|НВМО\rangle$.

В нейтральном полиене 2 а, как следует из табл. 2, в переходах $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$ принимают участие $|ВЗМО\rangle$ и две последующие вакантные МО. Орбитали $|НВМО+1\rangle$ и $|ВЗМО\rangle$ одной симметрии, поэтому второй переход полностью симметричен ($1A_g \rightarrow 2A_g$), поляризован перпендикулярно полиметиновой цепи и имеет вследствие этого минимальную силу осциллятора, в отличие от высокоинтенсивного антисимметричного первого перехода ($1A_g \rightarrow 1B_u$), поляризованного вдоль хромофора. Следующий переход, $S_0 \rightarrow S_3$, с участием $|ВЗМО\rangle$ и $|НВМО+2\rangle$, имеющих разную симметрию, антисимметричен, $1A_g \rightarrow 2B_u$, а его сила осциллятора f_3 значительно превышает (почти на полтора порядка) значение параметра f_2 (см. табл. 2). Следовательно, сравнительно интенсивная коротковолновая полоса в спектре поглощения обусловлена именно этим электронным переходом, хотя и расчеты предсказывают несколько большее значение его длины волны.

Переход $S_0 \rightarrow S_2$ с практически ничтожным значением силы осциллятора ($f_2 = 0.010$ для соединения 2 а) и с энергией, близкой к таковой для перехода $S_0 \rightarrow S_3$, не проявляется в спектре поглощения в виде отдельной полосы, а перекрыт коротковолновой полосой с максимумом $\lambda_{\max,2} = 291$ нм, которой соответствует третий переход со сравнительно большой силой осциллятора: $f_2 = 0.361$, хотя рассчитанная длина волны несколько завышена. В этих двух переходах участвуют $|ВЗМО\rangle$ и две квазивырожденные вакантные орбитали — антисимметричная $|НВМО+1\rangle$ и симметричная $|НВМО+2\rangle$. Более низко расположенная заполненная орбиталь $|ВЗМО-1\rangle$ принимает участие, как видно из табл. 2, только в следующем переходе $S_0 \rightarrow S_4$.

Из-за сравнительно высокого расположения граничных уровней в нейтральных полиенах 2 спектры слабочувствительны к влиянию донорного заместителя $ОСН_3$ — изменяется несколько только форма полосы.

В катионе-полииметине 3 а высшие переходы $S_0 \rightarrow S_{2,3,4}$ формируются за счет заполненных донорных уровней и одного и того же нижнего вакантного уровня, как это видно из табл. 2. Два квазилокальных перехода $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$ с близкой энергией характеризуются сравнительно большими силами осцилляторов, они проявляются в спектре поглощения в области около 400 нм.

Т а б л и ц а 2

Вычисленные характеристики переходов соединений 1–3

Соединение	Переход	λ , нм	f	Симметрия	Основная конфигурация, $T_{p,i \rightarrow j}$
1 а	$S_0 \rightarrow S_1$	438	1.720	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_1\rangle = 0.92$ ВЗМО \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_2$	428	0.020	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_2\rangle = 0.88$ ВЗМО-1 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_3$	370	0.326	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.88$ ВЗМО-4 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_4$	362	0.004	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.87$ ВЗМО-5 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_5$	251	0.074	$1A_g \rightarrow 3B_u$	$ S_5\rangle = 0.82$ ВЗМО-2 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_6$	348	0.058	$1A_g \rightarrow 4A_g$	$ S_6\rangle = 0.82$ ВЗМО-3 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_7$	321	0.876	$1A_g \rightarrow 4B_u$	$ S_7\rangle = 0.92$ ВЗМО-6 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_8$	294	0.008	$1A_g \rightarrow 5A_g$	$ S_7\rangle = 0.88$ ВЗМО \rightarrow НВМО \rangle
1 б	$S_0 \rightarrow S_1$	509	1.877	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_1\rangle = 0.89$ ВЗМО \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_2$	476	0.010	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_2\rangle = 0.85$ ВЗМО-1 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_3$	384	0.300	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.90$ ВЗМО-2 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_4$	376	0.007	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.90$ ВЗМО-3 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_5$	349	0.009	$1A_g \rightarrow 4A_g$	$ S_5\rangle = 0.79$ ВЗМО-5 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_6$	347	0.002	$1A_g \rightarrow 4B_u$	$ S_6\rangle = 0.76$ ВЗМО-4 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_7$	343	0.929	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_5\rangle = 0.77$ ВЗМО-6 \rightarrow НВМО \rangle
1 в	$S_0 \rightarrow S_1$	479	1.247	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_2\rangle = 0.75$ ВЗМО \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_2$	476	0.028	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_1\rangle = 0.75$ ВЗМО-1 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_3$	442	0.729	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.95$ ВЗМО-2 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_4$	412	0.001	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.89$ ВЗМО-3 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_5$	377	0.039	$1A_g \rightarrow 3B_u$	$ S_5\rangle = 0.86$ ВЗМО-4 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_6$	376	0.042	$1A_g \rightarrow 4A_g$	$ S_6\rangle = 0.86$ ВЗМО-5 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_7$	342	0.750	$1A_g \rightarrow 4B_u$	$ S_5\rangle = 0.87$ ВЗМО-6 \rightarrow НВМО \rangle
1 г	$S_0 \rightarrow S_1$	489	0.036	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_1\rangle = 0.85$ ВЗМО-1 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_2$	485	1.556	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_2\rangle = 0.87$ ВЗМО \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_3$	381	1.167	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.88$ ВЗМО-4 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_4$	365	0.007	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.62$ ВЗМО-2 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_5$	373	0.347	$1A_g \rightarrow 3B_u$	$ S_5\rangle = 0.45$ ВЗМО-5 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_6$	370	0.017	$1A_g \rightarrow 4A_g$	$ S_6\rangle = 0.45$ ВЗМО-6 \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_7$	350	0.041	$1A_g \rightarrow 4B_u$	$ S_5\rangle = 0.70$ ВЗМО-3 \rightarrow НВМО \rangle
2 а	$S_0 \rightarrow S_1$	472	1.641	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_1\rangle = 0.97$ ВЗМО \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_2$	347	0.010	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_2\rangle = 0.95$ ВЗМО \rightarrow НВМО+1 \rangle
	$S_0 \rightarrow S_3$	341	0.341	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.95$ ВЗМО \rightarrow НВМО+2 \rangle
	$S_0 \rightarrow S_4$	307	0.013	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.92$ ВЗМО-1 \rightarrow НВМО \rangle
3 а	$S_0 \rightarrow S_1$	700	1.037	$1A_1 \rightarrow 1B_1$	$ S_1\rangle = 0.97$ ВЗМО \rightarrow НВМО \rangle
	$S_0 \rightarrow S_2$	479	0.719	$1A_1 \rightarrow 2A_1$	$ S_2\rangle = 0.93$ ВЗМО-1 \rightarrow НВМО+1 \rangle
	$S_0 \rightarrow S_3$	462	0.254	$1A_1 \rightarrow 2B_1$	$ S_3\rangle = 0.93$ ВЗМО-2 \rightarrow НВМО+2 \rangle
	$S_0 \rightarrow S_4$	390	0.016	$1A_1 \rightarrow 3A_1$	$ S_4\rangle = 0.92$ ВЗМО-1 \rightarrow НВМО \rangle

Из рис. 1 видно, что приблизительно в той же области, около 400 нм, наблюдается полоса поглощения соответствующей соли 4. Аналогичное сближение положения коротковолновой полосы пог-

лощения полиметинового красителя и длинноволновой полосы соответствующей соли отмечается для пирилоцианинов и их гетероаналогов [14].

Следующий переход, $S_0 \rightarrow S_4$, затрагивает

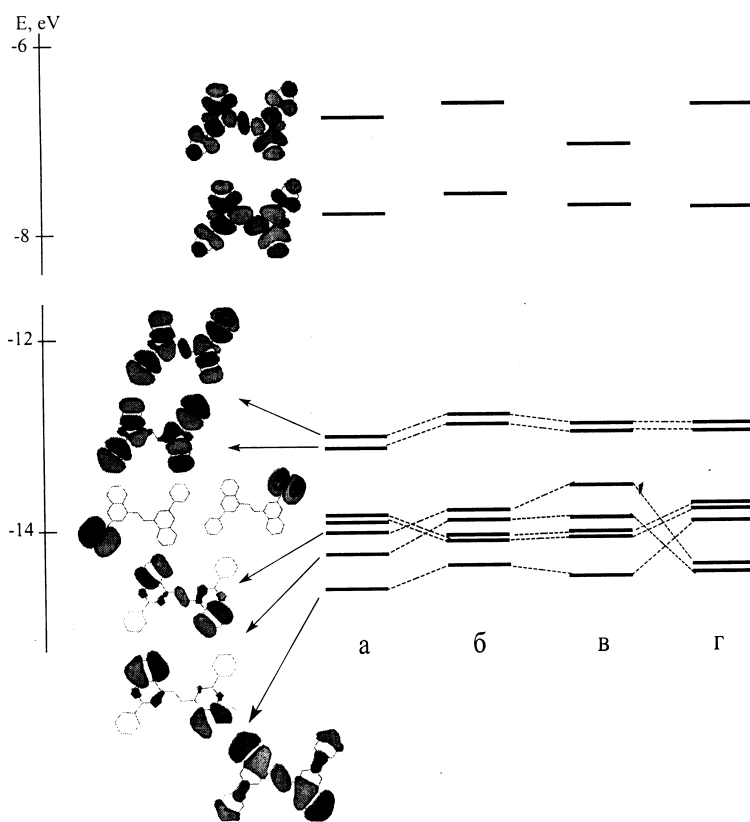


Рис. 3. Энергии и форма молекулярных орбиталей в дикатион-полиенах : 1а (а); 1б (б); 1в (в); 1г (г).

$|НВМО>$ и $|ВЗМО-3>$. Из-за одинаковой симметрии этих орбиталей сила осциллятора низкая, $f_4 = 0.016$, поэтому переход не проявляется в спектре поглощения. В переходе $S_0 \rightarrow S_5$ принимает участие следующая вакантная орбиталь $|НВМО+1>$ (см. табл. 2).

Введение метокси-группы в фенильный заместитель или положение 6 флавилиевого гетероцикла красителя 3 вызывает bathochromное смещение полосы поглощения, соответственно, на 21 и 14 нм. Тот же заместитель в положении 7 оказывает обратный гипсохромный эффект, $\Delta\lambda = -8$ нм.

И, наконец, рассмотрим природу полос поглощения в дикатион-полиенах 1. Из-за квазивырождения заполненных уровней, квазивырожденными должны быть и соответствующие электронные переходы. Первые два перехода, $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ (с расщеплением 16 нм в соединении 1а) обусловлены скачками электрона с симметричной $|ВЗМО>$ и с несимметричной $|ВЗМО-1>$ на нижнюю вакантную МО. Поскольку симметричный второй переход $1A_g \rightarrow 2A_g$ запрещен ($f_2 = 0.020$), интенсивность длинноволновой полосы обусловлена только

антисимметричным первым переходом $1A_g \rightarrow 1B_u$. В следующих двух переходах, согласно расчетам (табл. 2), участвуют орбитали $|ВЗМО-4>$ и $|ВЗМО-5>$, делокализованные в флавилиевых гетероциклах. Можно предположить, что наблюдаемая вторая полоса с максимумом 352 нм обусловлена антисимметричным переходом $S_0 \rightarrow S_3$ с силой осциллятора $f_3 = 0.326$, хотя расчеты несколько завышают его длину волны.

Вырожденные орбитали $|ВЗМО-2>$ и $|ВЗМО-3>$ участвуют в следующей паре квазивырожденных переходов. Из-за сравнительно небольшого перекрытия этих орбиталей с $|НВМО>$ даже антисимметричный переход $S_0 \rightarrow S_5$ ($1A_g \rightarrow 2B_u$) имеет небольшую силу осциллятора — $f_3 = 0.074$, вследствие чего эта пара переходов, $S_0 \rightarrow S_5$ и $S_0 \rightarrow S_6$, не должна проявляться в спектре.

Значительно большую силу осциллятора имеет, как видно из табл. 2, антисимметричный переход $S_0 \rightarrow S_7$ с участием полностью делокализованной $|ВЗМО-6>$: $f_7 = 0.876$. Таким образом, у дикатион-полиенов расчеты предсказывают значительно большую плотность нижних возбужденных состояний в отличие от их нейтральных аналогов или катион-полиметинов, причем переходы обусловлены, прежде всего, скачками электрона с заполненных уровней на нижний вакантный уровень. И только в восьмом переходе принимает участие следующая вакантная орбиталь.

Из-за низкого расположения граничных уровней дикатион-полиены 1 более чувствительны к влиянию донорного заместителя, по сравнению с нейтральными полиенами 2 и даже с катион-полиметинами 3. Как видно из рис. 1, а, переход к метоксизамещенным производным 1 б–г ведет не только к смещению максимумов, но и к изменению расстояний между ними и даже к изменению формы самих полос поглощения. С другой стороны, рис. 3 показывает, что введение группы $ОСН_3$ в разные положения флавилиевых остатков или в фенильный заместитель изменяет и относительное расположение локальных и делокализованных уровней.

Среди всех изомеров энергия делокализованных МО больше всего повышается у метоксифенилзамещенного соединения 1 б, в то время как энергии локальных МО понижаются, так что да-

же происходит инверсия уровней (ср. рис. 3, а, б). Следовательно, в переходах $S_0 \rightarrow S_3$ и $S_0 \rightarrow S_4$ в дикатион-полиене 1 б также участвуют делокализованные МО, как и в незамещенном соединении 1 а. Введение метокси-группы приводит к максимальному смещению длинноволновой полосы на 86 нм, в то время как вторая полоса претерпевает небольшое гипсохромное смещение на 7 нм. Расчеты же дают небольшое увеличение длины волны перехода $S_0 \rightarrow S_3$, ответственного за вторую полосу, на 14 нм.

Введение донорного заместителя OCH_3 в положение б в соединении 1 в, как видно из спектра на рис. 1, а, сильно искажает форму первой полосы поглощения, так что ее максимум практически не смещается относительно соответствующего максимума незамещенного соединения 1 а, однако на длинноволновом спаде наблюдается широкое плечо. Если сравнить спектр поглощения дикатион-полиена 1 в со спектром изомера 1 г, у которого в этой области проявляется четкая полоса с максимумом 475 нм, то можно предположить, что и соединение 1 в имеет переход с близкой энергией. Расчеты подтверждают этот вывод (см. табл. 2). Однако природа высших переходов у этих двух изомеров значительно различается. В дикатион-полиене 1 в из-за сильного расщепления орбиталей $|V3MO-2\rangle$ и $|V3MO-3\rangle$ значительно уменьшается энергия перехода $S_0 \rightarrow S_3$ и возрастает его сила осциллятора: $f_3 = 0.729$. Поэтому можно утверждать, что широкой полосе с максимумом 442 нм и с плечом на длинноволновом спаде отвечают два высокоинтенсивные перехода $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_3$ с вычисленным расстоянием между ними 27 нм, а также симметричный переход $S_0 \rightarrow S_2$ с небольшой силой осциллятора ($f_3 = 0.028$). Вторую полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$ 346 нм формируют более высокие переходы.

В отличие от дикатион-полиена 1 в, для его изомера 1 г расчеты предсказывают, что длинноволновой полосе должен соответствовать только один высокоинтенсивный переход $S_0 \rightarrow S_1$, а с переходом $S_0 \rightarrow S_3$ связана полоса с максимумом 395 нм. Рассчитанная разность длин волн этих переходов (104 нм) довольно близка к расстоянию между максимумами полос — 80 нм. Из табл. 3 следует, что расчеты предсказывают инверсию первых симметричного ($|V3MO-1 \rightarrow$

$NBMO\rangle$) и антисимметричного ($|V3MO \rightarrow NBMO\rangle$) переходов, возможно, с этим связано появление плеча на длинноволновом спаде первой полосы.

Таким образом, спектральный эффект от введения донорного заместителя OCH_3 в дикатион-полиены 1 с низко расположенными донорными уровнями значительно больше, чем у нейтральных аналогов 2, уровни которых сравнительно удалены от уровня НЭП атома кислорода.

Строение синтезированных соединений подтверждено элементным анализом (данные представлены в табл. 3), спектрами ПМР (спектрометр Varian VXR-300, 300 МГц). Спектры ПМР соединений 1 в, г (дибромиды), 2 а–г) измерены в $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ (1:3) (внутренний стандарт ГМДС). Чистоту соединений 2 б–г контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV 254 (элюент — бензол). Электронные спектры поглощения полученных соединений определены на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в растворе ацетонитрила.

4,4'-(1,2-Этандиилиден) бис(2-фенил-4'-метокси-бензо-4Н-пиран (2 б) и его б-метокси- (2 в) и 7-метокси- (2 г) аналоги получали по общей методике. Суспензию 0.75 г (0,002 моль) флавилиевой соли (4 б–г) и 2–3 мл пиридина нагревали при 110 °С 30–40 мин. После охлаждения осадок отфильтровывали и кристаллизовали из толуола.

Спектр ЯМР ^1H в $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ (1:3) (δ , мд) 2 б: 3.88 (с, 6Н, $2\text{CH}_3\text{O}$); 6.79 (м, 2Н, Н–Ar); 7.00 (м, 4Н, Н–Ar); 7.15 (м, 4Н, Н–Ar); 7.26 (м, 4Н, Н–Ar); 7.77 (м, 6Н, Н–Ar). 2 в: 3.55 (с, 6Н, $2\text{CH}_3\text{O}$); 7.19 (д, 2Н, $J=1.5$, Н–Ar); 7.33 (д, 2Н, $J=7.8$, Н–Ar); 7.47–7.53 (м, 2Н, Н–Ar); 7.79 (д, 2Н, $J=9.0$, Н–Ar); 7.99 (д, 4Н, $J=8.1$, Н–Ar); 8.28 (с, 2Н, Н–Ar). 2 г: 3.798 (с, 6Н, $2\text{CH}_3\text{O}$); 6.61–6.81 (м,

Т а б л и ц а 3

Свойства синтезированных соединений 1 б–г, 2 б–г

Соединение	$T_{\text{пл}}$ (разл), °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
		С	Н (Cl)		С	Н (Cl)	
1 б	>279*	(9.92)		$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_{12}$	(10.16)		57
в	282**	(10.22)		$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_{12}$	(10.16)		82
г	>270	(9.91)		$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_{12}$	(10.16)		85
2 б	286	81.96	5.14	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$	81.9	5.26	54
в	267	81.84	5.15	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$	81.9	5.26	32
г	272	81.89	5.24	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$	81.9	5.26	57

* Со взрывом; ** для Вг⁻.

6H, H-Ar); 7.40–7.77 (м, 14H, H-Ar); 7.15 (м, 4H, H-Ar); 7.26 (м, 4H, H-Ar); 7.77 (м, 6H, H[Ar]).

Диперхлорат 4,4'-[(1,2-винилен) бис(4'-метоксифлавилия)] (1 б) и его аналоги – диперхлораты (1 в и 1 г). К раствору 0.2 ммоль этилена 2 б в 100 мл ацетонитрила прибавляли постепенно 2 ммоль раствора шестиводного перхлората меди (II). После кратковременного появления голубой окраски из раствора выпадал желто-оранжевый осадок. Через 12 ч осадок отфильтровывали, промывали водой, ацетонитрилом, бензолом, эфиром.

Дибромиды соединений (1 б–г). К раствору 100 мг (0.2 ммоль) соответствующего этилена 2 б–г в 15 мл безводного дихлорэтана прибавляли 5 мл 10.8 М раствора брома в безводном четыреххлористом углероде. После исчезновения кратковременной синей окраски выпадал осадок. Обрабатывали, как описано выше для диперхлоратов.

Спектр ЯМР ^1H в $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ (1:3) (δ , мд). 1 в: 3.68 (с, 6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 7.35 (т, 4H, $J=7.5$, H-Ar); 7.54 (м, 6H, H-Ar); 7.78 (д, 2H, $J=9.0$, H-Ar); 8.16 (д, 4H, $J=7.5$, H-Ar); 8.8 (д, 4H, $J=13.2$, H-Ar). 1 г: 3.79 (с, 6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 7.19–7.23 (м, 4H, H-Ar); 7.33–7.36 (т, 6H, $J=8.45$, H-Ar); 7.44–7.47 (т, 2H, $J=7.5$, H-Ar); 8.1 (д, 4H, $J=7.5$, H-Ar); 8.33 (д, 2H, $J=9.0$, H-Ar); 8.51 (с, 2H, H-Ar); 8.65 (с, 2H, H-Ar).

РЕЗЮМЕ. Синтезовано етилен-дикатиони, які містять в ролі кінцевих груп залишки флавілію та його метоксипохідних, а також відповідні нейтральні полієни і катіонні поліметинові барвники. За допомогою спектральних і квантово-хімічних методів досліджено природу смуг поглинання. Показано, що перехід від нейтральних молекул до поліметин-катионів і полієн-дикатионів супроводжується закономірним зсувом енергетичної щільності вниз і зменшенням взаємодії донорних кінцевих залишків. У результаті електронні переходи в дикатионах полієнів вироджені і мають високу енергію, на відміну від глибоко забарвлених катионів поліметинових барвників. Через низьке розташування фронтальних орбіталей дикатиони етиленів найбільш чутливі до впливу донорної метоксигрупи.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа

Поступила 10.07.2008

SUMMARY. The ethylene-dications containing the flavilium residue and its methoxy-derivatives as terminal groups, as well as the corresponding neutral polyenes and cationic polymethine dyes were synthesized. By spectral and quantum-chemical methods, the nature of the absorption band were investigated. It was shown that going from the neutral molecules to polymethine-cations and polyene-dications causes the regular shift down of the energy gap and decreasing of the interaction of the orbitals of the donor terminal groups. As a result, the electron transitions in the polyene-dications are degenerated and have high energy, in contrast to the deep colored polymethine dye cations. The polyene dications are highest sensitive to the influence of the donor methoxy-group dye to the low disposition of the frontier levels.

1. Wizinger R., Tobel H.V. // *Helv. Chim. Acta.* -1957. -В. 40. -S. 1305—1310.
2. Толмачев А.И., Кудинова М.А. // *Химия гетероцикл. соединений.* -1969. -№ 3. -С. 804—808.
3. Гаврилюк И.М., Ищенко А.А., Кудинова М.А., Толмачев А.И. // Там же. -1983. № 1. -С. 304—308.
4. Kachkovsky A.D., Kudina M.A., Derevyanko N.A., Tolmachev A.I. // *Dyes and Pigments.* -1991. -16. -P. 137—148.
5. Bredas J.L., Street G.B. // *Acc. Chem. Res.* -1985. -18. -P. 309—315.
6. Kachkovski A.D., Yushchenko D.A., Kachkovski G.A., Pilipchuk N.V. // *Dyes and Pigments.* -2005. -66. -P. 223—229.
7. Качковский А.Д. // *Теорет. и эксперим. химия.* -2005. -41. -С. 133—154.
8. Huenig S., Linhard F. // *Liebigs Ann. Chem.* -1976. -S. 317—335.
9. Huenig S., Steinmetzer H.C. // *Ibid.* -1976. -S. 1060—1089.
10. Van Allan J.A., Reynolds G.A. // *Tetrahedron Lett.* -1969. -P. 2047—2048.
11. Киприанов А.И., Корнилов М.Ю. // *Журн. общ. химии.* -1961. -31. -С. 1699—1705.
12. Arndt F., Schilz E., Nachtwey P. // *Ber.* -1924. -В. 57. -S. 1903—1911.
13. Orlandi G., Zerbetto F., Zgierski M.Z. // *Chem. Rev.* -1991. -91. -P. 867—891.
14. Шуть Д.М., Кудинова М.А., Курдюков В.В. и др. // *Укр. хим. журн.* -2008. -74, № 4. -С. 113—118.