ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 352-354

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 352-354

УДК 541.65:667.661

О.М. Ядлош-Верста

Величини ефективних зарядів у ланцюзі симетричних і несиметричних поліметинів

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника.
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 79000

Порівняно квантовохімічні параметри симетричних і несиметричних триметинових барвників, одержаних при взаємодії четвертинних солей 3-метиллепідинію з триметилортоформіатом. Нові синтезовані сполуки виявились цікавим об'єктом для визначення їх електронної будови. За допомогою методу Хюккеля і програми НМО визначено ефективні заряди в поліметиновому ланцюзі і на атомах азоту.

Ключові слова: триметинові барвники, поліметини, електронна будова.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 3.06.2002

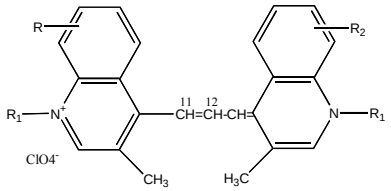
I. Вступ

Синтезовані симетричні [1] і несиметричні [2] триметини були розраховані методом МОХ [3]. На основі програми НМО [4] та параметрів Стрейтвізера [5] було розраховано ефективні заряди в поліметиновому ланцюзі симетричних і несиметричних поліметинів

В основному і збудженому стані. Їх величини порівняно з аналогами без 3-метильного замісника, зокрема ефективні заряди симетричних триметинів рівні на першому і на третьому атомах вуглецю

Таблиця 1

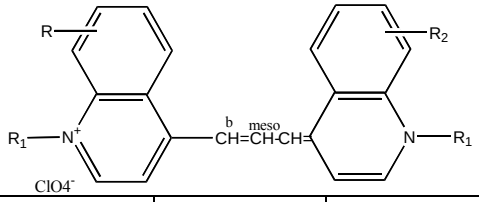
Величини π-зарядів у триметиновому ланцюзу сполук (1-8)



№	R_1	R_2	Квантово-хімічний стан	q_1	q_{12}	Δq	q_N
1	CH_3	H	о з	-0,1179 0,0830	0,0629 - 0,0698	0,1135 0,1019	0,3001 0,2091
2	CH_3	6-OH	о з	-0,0225 0,0725	0,0040 - 0,0580	0,0570 0,0658	0,3177 0,3067
3	C_2H_5	H	о з	-0,1115 - 0,0920	0,0674 0,0013	0,1146 0,0622	0,2854 0,2831
4	$CH_2C_6H_5$	H	о з	-0,1115 0,0823	0,0695 - 0,0083	0,0603 0,0604	0,2831 0,2863
5	$CH_2C_6H_5$	6-CH_3	о з	-0,1008 0,1125	0,0671 - 0,0672	0,1119 0,1200	0,2826 0,2830
6	C_6H_5	H	о з	-0,1024 0,0850	0,0662 - 0,0619	0,1124 0,0979	0,3450 0,3544
7	$C_{10}H_7$	H	о з	-0,0993 0,0130	0,0644 0,0569	0,1091 0,0806	0,3541 0,3848
8	C_6H_5	бензо [f]	о з	-0,0993 0,0838	0,0644 - 0,0535	0,1091 0,0915	0,3514 0,3518
9	1-о- C_6H_4-S-8		о з	-0,1155 0,0205	0,0522 - 0,0740	0,1118 0,0837	0,3533 0,3500

Таблиця 2

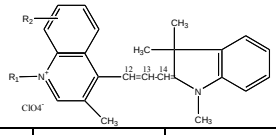
Величини ефективних зарядів сполук-аналогів симетричних триметинів
(без 3-метильного замісника)



R_1	R_2	Квантово-хімічний стан	q_b	q_{meso}	Δq	q_N
C_2H_5	H	о з	-0,1123 0,1090	0,0839 0,0585	0,1028 0,0923	0,2801 0,2807
$CH_2C_6H_5$	H	о з	-0,1136 0,1072	0,0826 - 0,0593	0,1033 0,0911	0,2848 0,2859
$CH_2C_6H_5$	6-CH_3	о з	-0,1160 0,0967	0,0678 - 0,0618	0,0999 0,0851	0,2834 0,2843
C_6H_5	H	о з	-0,1747 0,0991	0,0795 - 0,0544	0,1430 0,0842	0,3464 0,3560
C_6H_5	бензо [f]	о з	-0,1197 0,0917	0,0680 - 0,0475	0,1025 0,0770	0,3502 0,3515
1-о- C_6H_4-S-8		о з	-0,1181 0,0256	0,0653 - 0,0673	0,1005 0,0395	0,3544 0,3604

Таблиця 3

Величини π-зарядів в триметиновім ланцюзі і на атомах азоту індохінокарбоціанінів (10-19)



№	R_1	R_2	Квантово-хімічний стан	q_{12}	q_{13}	q_{14}	Δq	q_{Nx}	q_{Nind}
10	CH_3	H	о з	-0,1221 0,0997	0,0553 - 0,0782	-0,1644 0,0661	0,2779 0,1186	0,3734 0,3574	0,2284 0,2514
11	CH_3	6-OH	о з	-0,1241 0,0291	0,0460 - 0,0704	-0,1624 0,0287	0,0665 0,1303	0,3786 0,3550	0,2282 0,2656
12	C_2H_5	H	о з	-0,1183 0,0970	0,0632 -0,0753	-0,1640 0,0650	0,1514 0,1151	0,3428 0,3259	0,2287 0,3163
13	$CH_2C_6H_5$	H	о з	-0,1183 0,0990	0,0633 - 0,0754	-0,1640 0,0650	0,1515 0,1148	0,3428 0,3258	0,2287 0,3163
14	$CH_2C_6H_5$	6-CH_3	о з	-,01196 0,0911	0,0602 - 0,0773	-0,1639 0,0601	0,1494 0,0945	0,3043 0,2942	0,2284 0,3111
15	$CH_2C_6H_5$	6-OCH_3	о з	-0,1196 – 0,0077	0,0501 0,0378	-0,1600 0,0248	0,1460 0,0303	0,3489 0,3060	0,2284 0,2360
16	C_6H_5	H	о з	-0,1200 0,0859	0,0584 - 0,0793	-0,1622 0,0578	0,1081 0,1068	0,4032 0,3079	0,2287 0,3013
17	$C_{10}H_7$	H	о з	-0,1127 0,0345	0,0660 - 0,0665	-0,1116 0,1606	0,1191 0,1513	0,4081 0,4030	0,2287 0,2607
18	1-о- C_6H_4-S-8		о з	-0,1212 – 0,0099	0,0366 0,0447	-0,1538 0,0213	0,1282 0,1116	0,4296 0,4008	0,2282 0,2568

(табл. 1). Рівність зарядів спостерігається і в їх аналогів без 3-метильного замісника. Значення цих величин негативні в основному стані і позитивні в збудженому стані як для похідних 3-метиллепідинію так і у їх аналогів без 3-метильного замісника. Величини ефективних зарядів у 3-метил заміщених поліметинів на крайніх атомах поліметинового ланцюга вищі як у їх аналогів, що підтверджує електроно-донорний ефект метильної групи (основний стан). У збудженому стані спостерігається протилежне.

Центральний (мезо-атом) вуглецю 3-метил-

заміщених триметинів має нижчі значення ефективних зарядів як мезо-атом їх аналогів.

Вирівняність ефективних зарядів вища у поліметинів з 3-метильним замісником як в основному так і в збудженому стані.

Ймовірно, що довша система спряження 3-метилзаміщених похідних веде до рівномірного розподілу π-електронної густини у поліметиновому ланцюгу.

[1] О.М. Верста, Б.М. Гуцуляк, М.В. Мельник, З.Л. Новицкий. Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей // *Тезисы 5-Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей"*, М. сс. 83-84 (1989)

[2] B.N. Lunch, M.O. Huckel. Calculations Correlating Amino Protion Shifts Basis Strengs and Hammet Substituend Anilines // *Tetrahedroh Letters*, **17,** pp.1350-1360 (1969)

[3] Э. Стреэйтвизер. *Теория молекулярных орбит для химиков-органиков.* Мир, М. сс. 435-440 (1965)

[4] А.Д. Качковский. *Строение и цвет полиметиновых красителей.* Наукова думка, Киев. 321 с. (1989)

[5] Б.М. Гуцуляк, З.Л. Новицкий, М.В. Мельник, О.М. Верста, Р.С. Петровский, В.М. Чучина. Полиметиновые красители из 3-замещенных солей хинолиния // *4-Всесоюзный симпозиум "Физика и химия полиметиновых красителей",* М. сс. 44-45 (1985).

O. Versta

Magnitudes Effective of Charges of a Circuit Symmetrical and Asymmetrical Polymetyns

Precarpation university of a name V. Stefanyk
76000, Ivano-Frankivsk, Shevchenko str., 57

There was compared quantal-chemical parameters of symmetric and asymmetrical 3-metylchynolinium of dyes received at interaction of quarter salts 3-metyllepidinium with 3-metylphormalinium. New synthesized connections have appeared interesting object for definition them electronical of a structure. With the help of a method Huckel and program NMO determined effective of charges polymetyn of a circuit and atoms of nitrogen.