

Оксана Верста – Ядлош, Оксана Слаб'як

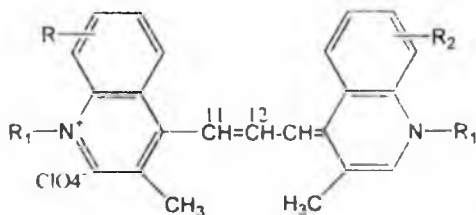
## ВЕЛИЧИНИ ЕФЕКТИВНИХ ЗАРЯДІВ В ЛАНЦЮЗІ СИМЕТРИЧНИХ І НЕСИМЕТРИЧНИХ ПОЛІМЕТИНІВ

## Вступ

Синтезовані симетричні [1, с.83] і несиметричні [2, с.41; 3, с.1350] триметини були розраховані методом МОХ [4, с.435]. На основі програми НМО [4, с.5] та параметрів Стрейтвізера [5, с.44; 6, с.435] 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 поліметинового ланцюга (табл.1). Рівність зарядів спостерігається і в їх аналогів без 3-метильного замісника (табл.2). Значення цих величин негативні в основному стані і позитивні в збудженому стані як для похідних 3-метиллепідінію так і для їх аналогів без 3-метильного замісника (табл.1-4).

Таблиця 1  
Величини  $\pi$ -зарядів в триметиніновому ланцюзі сполук (1-8)



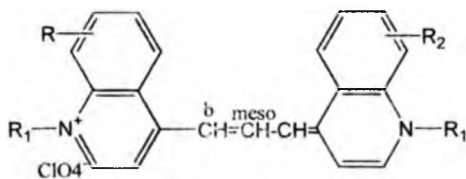
№	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Квантово-хімічний стан	q <sub>1</sub>	q <sub>12</sub>	Δq	q <sub>N</sub>
1	CH <sub>3</sub>	H	o	-0,1179	0,0629	0,1135	0,3001
			z	0,0830	-0,0698	0,1019	0,2091
2	CH <sub>3</sub>	6-OH	o	-0,0225	0,0040	0,0570	0,3177
			z	0,0725	0,0580	0,0658	0,3067

Продовження табл.1

3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	o	-0,1115	0,0674	0,1146	0,2854
			з	-0,0920	0,0013	0,0622	0,2831
4	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	o	-0,1115	0,0695	0,0603	0,2831
			з	0,0823	0,0083	0,0604	0,2863
5	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	o	-0,1008	0,0671	0,1119	0,2826
			з	0,1125	0,0672	0,1200	0,2830
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	o	-0,1024	0,0662	0,1124	0,3450
			з	0,0850	0,0619	0,0979	0,3544
7	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	o	-0,0993	0,0644	0,1091	0,3541
			з	0,0130	0,0569	0,0806	0,3848
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Бензо [f]	o	-0,0993	0,0644	0,1091	0,3514
			з	0,0838	0,0535	0,0915	0,3518
9	1-o- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S-8		o	-0,1155	0,0522	0,1118	0,3533
			з	0,0205	0,0740	0,0837	0,3500

Величини ефективних зарядів у 3-метилзаміщених поліметинів на крайніх атомах поліметинового ланцюга вищі, ніж у їх аналогів, що підтверджує електрондонорний ефект метильної групи (основний стан). У збудженому стані спостерігається протилежне явище (табл.1-4).

Таблиця 2  
Величини ефективних зарядів сполук-аналогів симетричних триметинів (без 3-метильного замісника)



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Квантово-хімічний стан	q <sub>b</sub>	q <sub>meso</sub>	Δq	q <sub>N</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	o	-0,1123	0,0839	0,1028	0,2801
		з	0,1090	0,0585	0,0923	0,2807
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	o	-0,1136	0,0826	0,1033	0,2848
		з	0,1072	0,0593	0,0911	0,2859
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	o	-0,1160	0,0678	0,0999	0,2834
		з	0,0967	0,0618	0,0851	0,2843

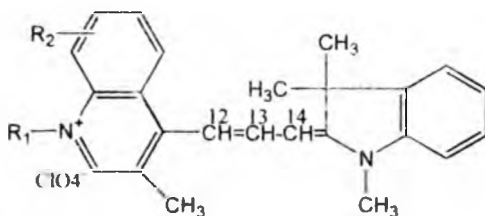
Продовження табл.2

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	o	-0,1747	0,0795	-	0,1430	0,3454
		з	0,0991	0,0544		0,0842	0,3560
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензо [f]	o	-0,1197	0,0680	-	0,1025	0,3502
		з	0,0917	0,0475		0,0770	0,3515
1-с- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -8-8		o	-0,1181	0,0653	-	0,1005	0,3544
		з	0,0256	0,0673		0,0395	0,3604

Центральний мезо-атом вуглецю 3-метилзаміснених триметинів має нижчі значення ефективних зарядів, ніж мезо-атом їх аналогів (табл.1-2). Вирівнюваність ефективних зарядів вища у поліметинів з 3-метильним замінником – як в основному, так і в збудженому стані (табл.1-4). Отже, довша система спряжених 3-метилзаміснених похідних веде до рівномірного розподілу  $\pi$ -електронної густини у поліметинівому ланцюзі.

Таблиця 3

Величини  $\pi$ -зарядів в триметинівім ланцюзі і на атомах азоту індолінокарбоціанінів (10-18)



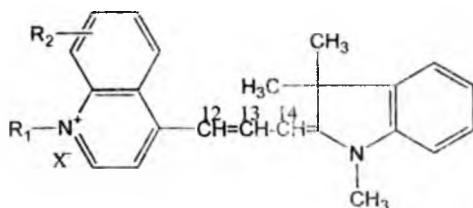
№	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Квант ово- хіміч- ний стан	q <sub>13</sub>	q <sub>14</sub>	$\Delta q$	q <sub>Nx</sub>	q <sub>Nind</sub>
10	CH <sub>3</sub>	H	o	0,0553	-0,1644	0,2779	0,3734	0,2284
			з	-0,0782	0,0661	0,1186	0,3574	0,2514
11	CH <sub>3</sub>	6-OH	o	0,0460	-0,1624	0,0665	0,3786	0,2282
			з	-0,0704	0,0287	0,1303	0,3550	0,2656
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	o	0,0632	-0,1640	0,1514	0,3428	0,2287
			з	-0,0753	0,0650	0,1151	0,3259	0,3163
13	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	o	0,0633	-0,1640	0,1515	0,3428	0,2287
			з	-0,0754	0,0650	0,1148	0,3258	0,3163
14	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	o	0,0602	-0,1639	0,1494	0,3043	0,2284
			з	-0,0773	0,0601	0,0945	0,2942	0,3111

Продовження табл.3

15	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	o	0,0501	-0,1600	0,1460	0,3489	0,2284
			з	0,0378	0,0248	0,0303	0,3060	0,2360
16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	o	0,0584	-0,1622	0,1081	0,4032	0,2287
			з	-0,0793	0,0578	0,1068	0,3079	0,3013
17	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	o	0,0660	-0,1116	0,1191	0,4081	0,2287
			з	-0,0665	0,1606	0,1513	0,4030	0,2607
18	1-o- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S-8		o	0,0366	-0,1538	0,1282	0,4296	0,2282
			з	0,0447	0,0213	0,1116	0,4008	0,2568

Таблиця 4

Величини ефективних зарядів в триметиновім ланцюзі сполук-аналогів (10-18) без 3-метильного замісника



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Квантово-хімічний стан	q <sub>12</sub>	q <sub>13</sub>	q <sub>14</sub>	Δq	q <sub>Nx</sub>	q <sub>Nind</sub>
H	H	o	-0,1021	0,1179	-0,1266	0,1630	0,2903	0,3254
		з	0,1226	-0,0588	0,0607	0,1209	0,2758	0,4001
H	H	o	0,1079	0,1019	-0,1335	0,2354	0,3928	0,3184
		з	0,1077	0,0649	0,0440	0,1149	0,3762	0,3882
H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	o	-0,1025	0,1186	-0,1271	0,1629	0,2955	0,3249
		з	0,1219	-0,0592	0,0597	0,1207	0,2812	0,3993
H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	o	-0,1229	0,1131	-0,1282	0,1609	0,2955	0,3236
		з	0,1160	-0,0592	0,0515	0,1168	0,2815	0,3940
oH <sub>3</sub>	H	o	-0,1986	0,1148	-0,1256	0,1603	0,3557	0,3256
		з	0,1156	-0,0521	0,0471	0,1111	0,3566	0,3928
oH <sub>3</sub>	Бензо [f]	o	-0,1033	0,1048	-0,1305	0,1569	0,3624	0,3206
		з	0,1173	-0,0398	0,0463	0,1047	0,3479	0,3942
o- H <sub>4</sub> -S-8		o	-0,1027	0,1030	-0,1030	0,1553	0,3687	0,3295
		з	0,0127	-0,0542	-0,0444	0,0448	0,3692	0,3380

1. Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей. / О.М. Верста, Б.М. Гуцуляк, М.В. Мельник, З. Л. Новицкий // Тез. 5-Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей" – М. – 1989. – С.83 - 84.
2. Качковский А. Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. – К. : Наукова думка, 1989. – С.5.
3. Корнилов М. Ю., Дехтярь М. И., Качковский А. Д. / Направленный поиск ЭВМ гетероциклов для цианиновых красителей. // Химия гетероцикл. соедин. –1984. – № 2 – С.41 – 45.
4. Полиметиновые красители из 3-замещенных солей хинолиния. / Б.М.Гуцуляк, З.Л. Новицкий, М.В. Мельник, О.М. Верста // Тез. 4-Всесоюзного симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей.» – М. – 1985. – С. 44 – 45.
5. Стрэйтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков органиков. – М. : Мир, 1965. – С.435 – 440.
6. Lunch B. N. Heckel M.O. Calculations Correlating Amino Proton Shifts Basis Strengs and Hammet Substituend Anilines // Tetrahedron Letters, – 1969. – N17. – P.1350 – 1360.

Versta – Yadlosh O., Slabjak O. Magnitudes effective of changes of a circuit symmetrical and asymmetrical polymetyns. There was compared quantal-chemical parameters of symmetric and asymmetrical 3-methylchynolinium 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 Hewkel and program NMO determined effective of charges polymetyn of a circuit and atoms of nitrogen. Tabl.4, I itr.6.