

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМОФОРОВ В ДИКАРБОНИЕВЫХ ИОНАХ, СОДЕРЖАЩИХ БИФЕНИЛЬНУЮ ИЛИ БИФЕНИЛЕНОВУЮ МОСТИКОВУЮ СТРУКТУРУ

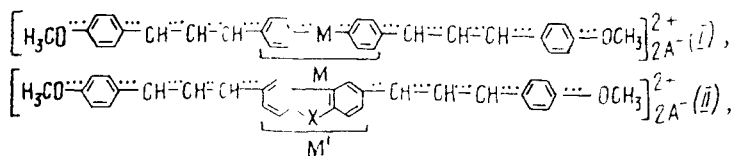
$\pi$ - $\pi^*$ -Электронные возбуждения дикарбониевых ионов, полученных взаимодействием с концентрированной серной кислотой гликолей, содержащих непланарные мостиковые структуры (ядра дифенилоксида, дифенилсульфида, N-метилдифениламина) или их изо- $\pi$ -электронные конденсированные аналоги (ядра дибензофурана, дибензотиофена, N-метилкарбазола), обсуждены в рамках сравнительного анализа внутримолекулярного резонанса электронных возбуждений с применением как традиционного орбитально-конфигурационного подхода, так и метода, основанного на использовании переходных матриц плотности.

Одна из задач теории цветности заключается в установлении закономерностей трансформации электронных спектров поглощения (ЭСП)  $\pi$ -сопряженных молекул при объединении их в единую систему. Как правило, для ее решения привлекают представления о внутримолекулярном взаимодействии хромофоров (ВВХ) [1] или же о резонансе в ЭСП [2].

Исследованию ВВХ в симметричных дихалконах, диоксикарбониевых и дикарбониевых ионах, содержащих гетероциклические мостиковые структуры (МС) различного электронного и пространственного строения, посвящен ряд работ [3—5]. В результате проведенных исследований показано, что энергия ВВХ определяется природой МС и увеличивается в ряду дифенилметан, дифенилоксид, дифенилсульфид, N-метилдифениламин, а для их изо- $\pi$ -электронных аналогов — в ряду дибензофуран, дибензотиофен, карбазол, N-метилкарбазол.

В настоящей работе с целью проведения сравнительного анализа ЭСП дихромофорных систем, содержащих непланарные МС, с их изо- $\pi$ -электронными конденсированными аналогами обсуждены особенности внутримолекулярного резонанса электронных возбуждений в дикарбониевых, ионах, содержащих бифенильные МС (ядра дифенилоксида — ДФО, дифенилсульфида — ДФС и N-метилдифениламина — ДФА) или бифениленовые МС (ядра дибензофурана — ДБФ, дибензотиофена — ДБТ и N-метилкарбазола — МК).

В работе [6] было показано, что в ряду дихалкон, диоксикарбониевый ион, дикарбониевый ион наблюдается увеличение энергии ВВХ, что сопровождается появлением в видимой области спектра двух перекрывающихся полос поглощения, по которым с достаточной точностью можно оценить величину расщепления длинноволновой полосы спектра. В качестве объектов исследования выбраны метоксизамещенные карбкатионы, поскольку из полученных нами дикарбониевых ионов они являются наиболее устойчивыми в кислой среде.



где X=O, S, N — CH<sub>3</sub>; A=HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Для сравнительного анализа внутримолекулярного резонанса электронных возбуждений этих систем использовался квантовохимический

подход, основанный на применении переходных матриц плотности [7].

Известно, что в соединениях типа I бензольные кольца МС развернуты относительно друг друга на некоторый диэдральный угол  $\varphi$ , величина которого в зависимости от природы гетероатома X может изменяться в пределах 50—82° [8, 9], что приводит к ослаблению  $p$ - $\pi$ -сопряжения между гетероатомом X и бензольными ядрами МС. В компланарных системах типа II такого ослабления  $p$ - $\pi$ -сопряжения не наблюдается. Ранее было показано, что энергия ВВХ, как и интенсивность передачи электронных влияний, зависит от степени сопряжения МС с арильными радикалами, его донорно-акцепторных свойств и других факторов [10, 11].

В соответствии с этим можно было ожидать возрастания величины длинноволнового расщепления полос поглощения в ЭСП соединений типа II по сравнению с соединениями типа I. Однако, как видно из таблицы, энергия резонансного взаимодействия хромофоров [12] и коэффициент связи хромофоров ( $\xi$ ), определяемый согласно [4], изменяются сложным образом. Так, при переходе от производных дифенилоксида к производным дибензофурана действительно наблюдается некоторое увеличение  $E_{рез}$  и  $\xi$ . Вместе с тем при переходе от дикарбониевых ионов ряда дифенилоксида и N-метилдифениламина к соответствующим дикатионам ряда дибензотиофена и N-метилкарбазола наблюдается уменьшение этих характеристик. Аналогичные закономерности отмечались также при исследовании электронной проводимости кинетическими методами производных дифениламина и карбазола [13].

**Спектральные характеристики дикарбониевых ионов типа I и II, эффективные заряды и их изменения, локализация возбуждения и индекс электронодонорности гетероатома МС**

Тип соединения	№ п.п.	M	$\lambda_1$ , нм	$\lambda_2$ , нм	$E_{рез}$ , см <sup>-1</sup>	$\xi$	$q_X S_0$ , e <sup>-</sup>	$\Delta q_X$	$L_X$	$t_X$
I	1	Дифенилоксид	602	513	2900	0,080	+0,212	-0,0172	0,040	-0,900
	2	Дифенилсульфид	685	505	5200	0,151	+0,228	-0,246	0,127	-0,959*
	3	N-Метилдифениламин	714	500	6000	0,176	+0,399	-0,174	0,091	-0,956
	4	Бифенил	658	505	4600	0,131	—	—	—	—
II	5	Дибензофуран	602	505	3200	0,088	+0,258	-0,064	0,035	-0,914
	6	Дибензотиофен	651	526	3600	0,103	+0,302	-0,215	0,116	-0,926
	7	N-Метилкарбазол	722	522	5300	0,161	+0,465	-0,127	0,068	-0,934
	8	Флуорен	683	510	4960	0,145	—	—	—	—

\* Для атома серы при расчете  $t_X$  учитывалось число переноса заряда  $t_{S-C}$

Если обратиться к величинам  $\pi$ -заряда на гетероатомах в основном состоянии (см. таблицу), то обнаруживается тривиальная ситуация: в конденсированных гетероциклах «мостиковые» гетероатомы более эффективно отдают свою неподеленную пару электронов  $\pi$ -электронной системе, т. е. электронодонорные свойства гетероатома X в конденсированной МС выше, чем в непланарной МС. Однако экспериментальные данные указывают на антибатную зависимость параметров ВВХ от электронодонорности гетероатома МС в основном состоянии.

Для того чтобы найти факторы, определяющие величины  $E_{рез}$  и  $\xi$ , нами в рамках полуэмпирического квантовохимического метода ППП произведены расчеты ЭСП соединений типа I и II. При этом переход от одного типа соединений к другому моделировался постепенным изменением резонансных интегралов  $\beta$  связей C—X и ординарной связи

С—С пятичленного гетероцикла. Значения  $E_{рез}$  вычисляли по разности энергий двух первых однотипных по электронной структуре переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow S_2$ . Из результатов численного моделирования, приведенных на рис. 1, следует, что значения  $E_{рез}$  возрастают с увеличением степени сопряжения гетероатома X с бензольными ядрами. Причем чем меньше по абсолютной величине  $\beta_{с-с}$ , тем большую крутизну подъема имеет зависимость  $E_{рез} = f(\beta_{с-х})$ . В эксперименте это проявляется в более существенном увеличении энергии ВВХ в ряду дифенилсульфид, N-метилдифениламин (примерно в 2,1 раза) по сравнению с увеличением в ряду дибензофуран, дибензотиофен, N-метилкарбазол (примерно в 1,6 раза, см. таблицу).

Зависимость  $E_{рез} = f(\beta_{с-с})$  изменяется более сложным образом, и характер ее изменений определяется значением  $\beta_{с-х}$ . При малых значениях (по абсолютной величине)  $|\beta_{с-х}|$  (от 0 до 2,5 эВ) рост  $|\beta_{с-с}|$

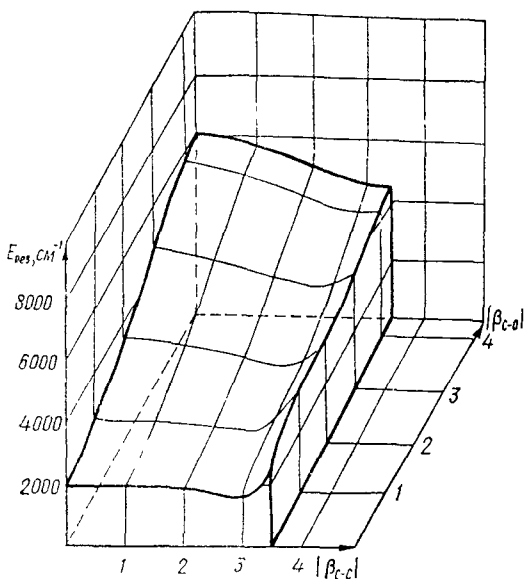


Рис. 1. Зависимость резонансной энергии взаимодействия хромофоров от величины резонансных интегралов  $\beta_{с-о}$  и  $\beta_{с-с}$  мостиковой структуры.

вначале незначительно влияет на величину  $E_{рез}$  (до значений  $|\beta_{с-с}|$  примерно 2,5 эВ). При дальнейшем увеличении  $|\beta_{с-с}|$  (до 3,0 эВ и выше) наблюдается лишь небольшое увеличение  $E_{рез}$ . По-видимому, эти изменения в рассматриваемой модели можно сопоставить в эксперименте с переходом от дикарбониевых ионов на основе дифенилсульфида к дибензофурановым производным, при котором в ЭСП наблюдается небольшое увеличение длинноволнового расщепления полос поглощения. При значениях  $|\beta_{с-х}|$  от 3,0 эВ и выше увеличение  $|\beta_{с-с}|$  приводит к уменьшению  $E_{рез}$ , причем к тем более выраженному, чем больше величина  $|\beta_{с-х}|$  (см. рис. 1). В эксперименте это соответствует замене дифенилсульфидного и N-метилдифениламинного ядер соответственно на дибензотиофеновое и N-метилкарбазольное. Таким образом, численное моделирование ЭСП рассматриваемых дихромоформных систем на основе метода ППП оказалось вполне пригодным для описания наблюдаемых в эксперименте эффектов. Поскольку характеристики основного состояния ( $q_x$  и др.) не объясняют экспериментальных данных, нами рассмотрены некоторые характеристики возбужденного состояния, а именно атомные числа локализации возбуждения  $L$  и числа переноса заряда  $l$ . Согласно [7], величины  $L_\mu$  можно использовать для характеристики чувствительности электронного перехода к замещению по  $\mu$ -му атому, а величины изменения заряда при возбуждении  $\Delta q_\mu$  определяют, в каком направлении (батохромно или гипсохромно) будет происходить изменение энергии перехода.

В связи с этим интересно было проследить, как изменяются значения  $\Delta q_\mu$  и  $L_\mu$  при варьировании  $\beta_{с-с}$  и  $\beta_{с-х}$  (рис. 2). При изменении  $\beta_{с-х}$  ( $\beta_{с-с} = \text{const}$ ) величины  $L_x$  и  $\Delta q_x$  мостикового гетероатома значающе увеличиваются, достигают максимальной величины (при  $|\beta_{с-х}|$  2,75—3,5 эВ), а затем уменьшаются, т. е. с ростом степени сопряжения гетероатома X увеличивается перенос заряда при переходе в возбужденное состояние  $S_1$ , но этот рост ограничен. Что же касается углерод-

ного атома простой связи гетероцикла, то для него наблюдается обратная картина.

Увеличение  $|\beta_{C-C}|$  при  $\beta_{C-X} = \text{const}$  приводит к уменьшению вклада в возбуждение и к переносу заряда как гетероатома, так и атома углерода связи C—C. Аналогичные изменения происходят и при возбуждении в состоянии  $S_2$ , что согласуется с высказанным ранее положением [14] о подобии структур возбуждений расщепленного дублета электронных переходов в дихромофорных системах.

Приведенные результаты квантовохимических расчетов изменений в энергетике и структуре электронных переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow S_2$ ,

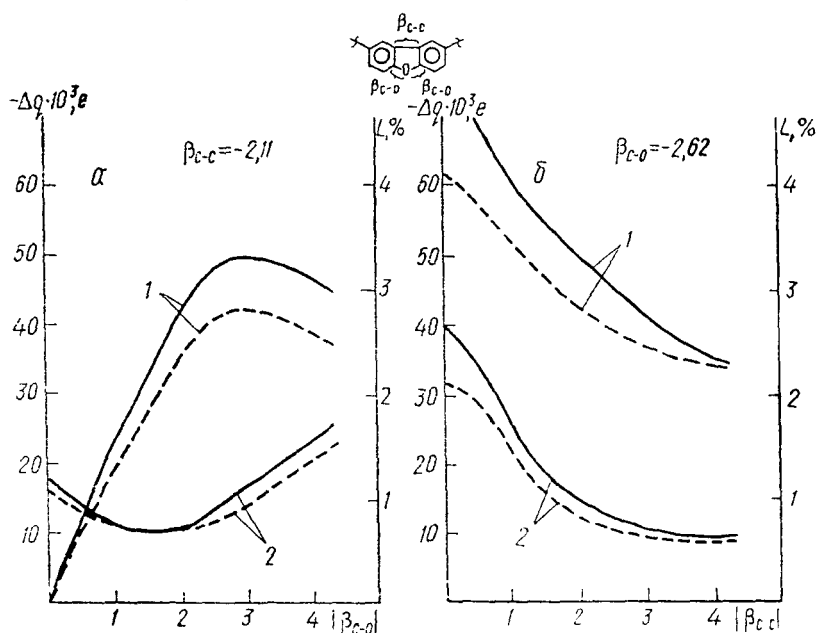


Рис. 2. Изменения зарядов  $\Delta q$  и чисел локализации  $L$  на гетероатоме (1) и углеродных атомах бифенильной связи (2) для переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  (—) и  $S_0 \rightarrow S_2$  (---) при варьировании  $\beta_{C-O}$  (а) или  $\beta_{C-C}$  (б) мостиковой структуры.

происходящих при копланаризации и конденсировании МС рассматриваемых дикарбониевых ионов, свидетельствуют, что характеристики ВВХ зависят не от электронодонорных свойств в основном состоянии гетероатома X и МС в целом, а от подвижности электронной плотности при возбуждении, т. е. поляризуемости.

Для объяснения экспериментальных данных мы воспользовались индексом электронодонорности (электроноакцепторности)  $t_\Phi$  фрагмента ( $\Phi$ ) молекулы [15]:

$$t_\Phi = \frac{\sum_{\Phi \neq \Phi'} l_{\Phi \rightarrow \Phi'} - \sum_{\Phi \neq \Phi'} l_{\Phi' \rightarrow \Phi}}{\sum_{\Phi \neq \Phi'} l_{\Phi \rightarrow \Phi'} + \sum_{\Phi \neq \Phi'} l_{\Phi' \rightarrow \Phi}}; \quad -1 \leq t_\Phi \leq 1.$$

где  $l_{\Phi \rightarrow \Phi'}$ ,  $l_{\Phi' \rightarrow \Phi}$  — числа переноса заряда с фрагмента  $\Phi'$  на  $\Phi$  и с  $\Phi$  на  $\Phi'$ ;  $t_\Phi = -1$  соответствует полному переносу электрона с  $\Phi$ , т. е. максимальной электронодонорности при возбуждении;  $t_\Phi = 1$  соответствует полному переносу электрона на  $\Phi$ , т. е. максимальной электроноакцепторности при возбуждении.

Если рассмотреть перенос заряда с гетероатома X на всю дихромофорную систему, то приведенную формулу можно преобразовать следующим образом:

$$t_X = \frac{\Delta q_X}{2(L_X - l_{X \rightarrow X})},$$

где  $\Delta q_X$  — изменение заряда на гетероатоме МС при возбуждении;  $L_X$  — число локализации возбуждения на гетероатоме МС;  $l_{X \rightarrow X}$  — перенос заряда на самом гетероатоме МС.

С учетом того, что  $l_{X \rightarrow X} \approx 0$ , выражение для индекса донорно-акцепторных свойств гетероатома при возбуждении будет иметь окончательный вид

$$t_X = \frac{\Delta q_X}{2L_X}.$$

Расчет величин  $t_X$  для гетероатома X показал, что эта величина изменяется симбатно энергии ВВХ. Как видно из таблицы, хотя  $\Delta q_X$  и  $L_X$  для всех бифениленовых МС имеют меньшие значения, чем для бифенильных МС, электронодонорность при возбуждении для кислорода дибензофурана выше, чем для дифенилоксида, а для гетероатомов дибензотиофена и N-метилкарбазола ниже, чем для дифенилсульфида и N-метилдифениламина. Это полностью согласуется с экспериментальными результатами.

Таким образом, резонансная энергия ВВХ зависит от электронодонорных свойств мостика при возбуждении и, следовательно, определяется поляризуемостью МС. Известно, что дикарбониевые ионы высокополярны в основном состоянии и при переходе от O- к S- и N-содержащим МС полярность дихромофорной системы возрастает. Конденсация МС (т. е. переход от бифенильных к бифениленовым МС) приводит к еще большей полярности дикарбониевого иона, так как улучшаются условия для p-π-сопряжения. Высокополярные системы с конденсированными МС как бы достигают «насыщения», что, вероятно, и приводит к уменьшению величин  $E_{рез}$  и  $\xi$  в соединениях 6 и 7 по сравнению с соединениями 2 и 3 (см. таблицу).

Для сравнения в таблице приведены результаты исследования бифенила (система, не содержащая мостикового гетероатома) и флуорена. Известно, что в молекуле бифенила диэдральный угол между бензольными ядрами равен примерно  $45^\circ$ , тогда как молекула флуорена плоская [16]. Энергия ВВХ и  $\xi$  в этом случае для плоской системы оказались выше, т. е. компланаризация системы приводит к росту энергии ВВХ. Что же касается мостикового эффекта, то такие мостиковые гетероатомы, как S и N, проявляют в этом случае положительный мостиковый эффект [17].

- 1 Киприанов А. И. Цвет и строение цианиновых красителей.— Киев: Наук думка, 1979 — 666 с
- 2 Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий — М Наука, 1982 — 312 с.
- 3 Спектры поглощения сернокислотных растворов замещенных 4,4'-добензальдиацетилдифенилметана и его кислород, серо и азотсодержащих аналогов / В. П. Чуев, В. М. Никитченко Н. С. Пивненко, В. Ф. Лаврушин // Журн орган химии — 1986 — 22, № 1 — С 66—74
4. Внутримолекулярное взаимодействие хромофоров в дипротонированных дихалкогах, содержащих бифениленовую мостиковую структуру / С. Н. Коваленко, В. М. Никитченко, А. А. Карасев, В. Ф. Лаврушин // Теорет. и эксперим химия — 1987 — 23, № 1 — С 22—28
5. Электронные спектры поглощения карбониевых и дикарбониевых ионов, содержащих гетероциклические ядра с бифениленовой основой / С. Н. Коваленко, В. П. Чуев, В. М. Никитченко, М. М. Асимов // Там же.— 1990.— 26, № 3 — С. 284—291
6. Чуев В. П., Никитченко В. М. Сравнительное исследование внутримолекулярного взаимодействия хромофоров в дикетонах, диоксидикарбониевых и дикарбониевых ионах // Там же — 1990 — 26, № 1 — С 85—89.
- 7 Лузанов А. В. Структура электронного возбуждения молекул в квантовохимических моделях // Успехи химии — 1980 — 49, № 11.— С 2086—2117.
- 8 Абрахамс С. Стереохимия элементов подгруппы кислорода // Там же — 1958 — 27, № 1.— С 107—131
9. Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул — М Химия, 1982 — 272 с.
- 10 Чуев В. П., Никитченко В. М., Лаврушин В. Ф. Взаимодействие хромофоров в протонированных молекулах 4 ацетил и 4,4'-диацетилдифенилметана и их аналогов. // Теорет и эксперим химия — 1983 — 19, № 6 — С 664—672
- 11 Дадали В. А., Прокопьева Т. М., Высоцкий Ю. Б. Межэлектронное взаимодействие и передающая способность двуядерных мостиковых систем // Журн орган химии — 1979 — 15, № 6 — С 1129—1135
- 12 Киприанов А. И., Дядюша Г. Г. Спектры поглощения органических красителей, о-

- держающих в молекуле два сопряженных хромофора // Укр. хим. журн.— 1969.— 35, № 6.— С. 608—615.
13. *Пространственная структура и электронная проводимость мостиковых соединений / Л. М. Литвиненко, Е. Н. Швед, Р. С. Попова, А. Ф. Попов // Докл. АН СССР.— 1981.— 258, № 2.— С. 359—362.*
  14. *Корнилов М. Ю., Рубан Е. М., Абраменко П. И. Электронное строение и спектры поглощения соединений ряда фурана, тиофена и пиррола со связанными хромофорами // Укр. хим. журн.— 1979.— 45, № 11.— С. 1077—1083.*
  15. *Педаш Ю. Ф., Педаш В. Ф., Дальченко П. Г. Электронное строение синглетных возбужденных состояний ксантеновых и оксазиновых красителей.— Харьков, 1984.— Ин-т радиофизики и электроники АН УССР, № 232.*
  16. *Зарайский А. П. Структурные факторы и реакционная способность бифенила // Успехи химии.— 1978.— 47, № 5.— С. 847—858.*
  17. *Литвиненко Л. М., Попова Р. С., Попов А. Ф. Реакционная способность и электронная проводимость в ряду двуядерных мостиковых систем // Там же.— 1975.— 44, № 9.— С. 1593—1617.*