

УДК 548.73:[547.753+547.461.3'052.2]

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ДИ- И ГЕКСАМЕТИМЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ
СОЛЬВАТОХРОМИЕЙ — ПРОИЗВОДНЫХ *ZH*-ИНДОЛА И МАЛОНОНИТРИЛА**© 2007 А.В. Кулинич¹, А.А. Ищенко^{1*}, С.В. Шишкина², И.С. Коновалова², О.В. Шишкин²¹Институт органической химии НАН Украины, Киев²НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков

Статья поступила 21 декабря 2006 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии изучена молекулярная и кристаллическая структура 2-[(2*E*)-2-(1,3-дигидро-1,3,3-триметил-2*H*-индол-2-илиден)этилиден]малоннитрила (1) и 2-[(2*E*,4*E*,6*E*)-6-(1,3-дигидро-1,3,3-триметил-2*H*-индол-2-илиден)-2,4-гексаденилиден]малоннитрила (2). Показано, что в кристалле, так же как в растворе, исследуемые мероцианины сохраняют полностью *транс*-конформацию и приближаются к нейтральному полиену. Установлено, что полиеновый характер усиливается при переходе от ди- к гексаметинмероцианину, что связано с частичным нарушением сопряжения неподделенной пары атома азота вследствие небольшого выхода ее из плоскости хромофора. Показано, что частота валентного колебания цианогруппы в ИК спектре мероцианинов на основе малоннитрила может быть использована при анализе полиен-полиметиновых электронных релаксаций. Проведены квантовохимические расчеты пространственного и электронного строения молекул мероцианинов методами AM1, PM3 и *ab initio*. Расчетные данные сопоставлены с экспериментальными.

Ключевые слова: мероцианины, рентгеноструктурный анализ, конформация, ИК спектроскопия, квантовохимический расчет.

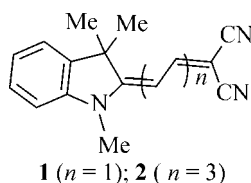
Мероцианиновые красители представляют собой сопряженные полиметиновые системы, содержащие донорную и акцепторную терминальные группы [1, 2]. В зависимости от строения этих групп, длины полиметиновой цепи и природы растворителя дипольный момент мероцианинов при возбуждении может сильно увеличиваться или уменьшаться [1—3]. Поэтому они находят широкое применение в различных областях, связанных с преобразованием световой энергии, например, в нелинейной оптике [4], средствах записи и обработки информации [2], оптоэлектронике [2, 5], медицине и биологии [3].

Основным методом исследования мероцианинов являются электронные спектры поглощения [1—3] и люминесценции [6, 7]. Эти исследования проводятся преимущественно в растворах. При этом их электронное строение зависит от природы выбранного растворителя [1—3], поэтому представляет интерес исследовать их строение в других агрегатных состояниях. Получить достоверные электронные спектры в парах или в твердом состоянии мероцианинов проблематично. В первом случае по причине высокой температуры возгонки, что может приводить либо к разложению (полному или частичному) красителей, либо термохромным спектрально-люминесцентным эффектам, для которых характерно изменение положения, интенсивности и формы полос [8]. Во втором случае из-за сильного искажения спектров в результате расщепления электронных уровней под действием сильных межмолекулярных взаимодействий

* E-mail: alexish@i.com.ua

(ММВ), вследствие малых расстояний между молекулами. Этим недостаткам лишены ИК спектры. Однако они малоинформативны из-за близости частот колебаний связей C=C, C=N и C=O, основных хромофорных фрагментов большинства мероцианинов [2, 3]. Рентгеноструктурный анализ способен дать наиболее объективную информацию о стерическом и электронном строении мероцианинов. Данные РСА для них весьма ограничены и носят преимущественно описательный структурный характер [9].

Целью настоящей работы явилось исследование особенностей строения мероцианинов **1** и **2** в кристаллическом состоянии по сравнению с жидкими растворами методами РСА и ИК спектроскопии. Электронные спектры поглощения этих красителей в растворителях различной полярности (сольватохромия) изучены в работе [10].



Повышенный интерес к мероцианинам **1** и **2** вызван также тем, что они характеризуются высокой квадратичной поляризуемостью, отвечающей за важное нелинейно-оптическое свойство материалов — генерацию второй гармоники лазерного излучения [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы мероцианина **1** получены кристаллизацией из этанола, а соединения **2** выращены медленным упариванием из его раствора в хлороформе.

Кристаллы мероцианина **1** ромбические, $C_{16}H_{15}N_3$, при 20 °С $a = 13,640(4)$, $b = 6,875(2)$, $c = 14,807(4)$ Å, $V = 1388,6(6)$ Å³, $M_r = 249,31$, $Z = 4$, пространственная группа $Pnma$, $d_{\text{выч}} = 1,193$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,073$ мм⁻¹, $F(000) = 528$.

Кристаллы соединения **2** триклинные, $C_{20}H_{19}N_3$, при 20 °С $a = 6,961(3)$, $b = 9,006(5)$, $c = 14,438(6)$ Å; $\alpha = 76,36(5)$, $\beta = 87,09(5)$, $\gamma = 87,06(4)^\circ$; $V = 877,7(9)$ Å³, $M_r = 301,38$, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$, $d_{\text{выч}} = 1,140$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,069$ мм⁻¹, $F(000) = 320$.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 8491 отражения (2179 независимых, $R_{\text{int}} = 0,048$) и 5114 отражений (2894 независимых, $R_{\text{int}} = 0,043$) для кристаллов мероцианина **1** и **2** соответственно измерены на дифрактометре "Xcalibur-3" (MoK α -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{макс}} = 60$ и 50° для **1** и **2** соответственно).

Структуры расшифрованы прямым методом по комплексу программ SHELXTL [12]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены для структуры **1** изотропно, а для **2** — по модели "наездника" с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экв}}$ неводородного атома, связанного с данным водородным ($n = 1,5$ для метильной группы и $n = 1,2$ для остальных атомов водорода) в случае структуры **2**. Структуры **1** и **2** уточнены по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0,161$ по 2037 отражениям ($R_1 = 0,057$ по 1135 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1,081$) и $wR_2 = 0,206$ по 2803 отражениям ($R_1 = 0,072$ по 2003 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1,040$) соответственно.

Значения длин связей и углов мероцианинов **1** и **2**, полученные из РСА, приведены в табл. 1.

ИК спектры регистрировали в таблетках KBr на спектрометре UR-20. Спектры ¹H ЯМР измерены на спектрометре Varian Mercury-400 (400,40 МГц), внутренний стандарт TMS.

Квантовохимический расчет геометрии и порядков связей молекул мероцианинов **1** и **2** выполнен для вакуума полуэмпирическими методами AM1 и PM3 со стандартным набором параметров [13]. Расчет максимумов полос электронного поглощения проведен с учетом взаимодействия однократно возбужденных конфигураций, обусловленных всеми возможными электронными переходами с пяти ВЗМО на пять НВМО. Во всех случаях предварительно была

Т а б л и ц а 1

Длины связей, Å и углы, град. в соединениях 1 и 2

Связь	Соединение		Валентный угол	Соединение	
	1	2		1	2
N(1)—C(8)	1,364(3)	1,389(3)	C(8)—N(1)—C(1)	111,4(2)	111,9(2)
N(1)—C(1)	1,409(3)	1,407(3)	C(8)—N(1)—C(14)	125,0(2)	
N(1)—C(14)	1,454(3)		C(1)—N(1)—C(14)	123,6(2)	
N(2)—C(12)	1,138(3)		C(6)—C(1)—C(2)	122,9(2)	122,8(3)
N(3)—C(13)	1,142(4)		C(6)—C(1)—N(1)	108,9(2)	108,4(2)
C(1)—C(6)	1,376(3)	1,403(4)	C(2)—C(1)—N(1)	128,3(2)	128,8(2)
C(1)—C(2)	1,376(3)	1,397(4)	C(1)—C(2)—C(3)	117,4(2)	117,5(3)
C(2)—C(3)	1,377(4)	1,395(5)	C(2)—C(3)—C(4)	120,8(3)	120,4(3)
C(3)—C(4)	1,383(4)	1,384(5)	C(3)—C(4)—C(5)	120,8(3)	121,6(3)
C(4)—C(5)	1,390(4)	1,409(5)	C(6)—C(5)—C(4)	118,6(3)	118,7(3)
C(5)—C(6)	1,374(3)	1,386(4)	C(5)—C(6)—C(1)	119,6(2)	118,9(3)
C(6)—C(7)	1,516(3)	1,521(4)	C(5)—C(6)—C(7)	130,4(2)	130,8(2)
C(7)—C(8)	1,531(3)	1,545(4)	C(1)—C(6)—C(7)	110,1(2)	110,3(2)
C(7)—C(15)#1	1,537(2)		C(6)—C(7)—C(8)	101,0(2)	101,1(2)
C(7)—C(15)	1,537(2)		C(6)—C(7)—C(15)#1	110,2(1)	
C(8)—C(9)	1,372(3)	1,378(4)	C(8)—C(7)—C(15)#1	111,4(1)	
C(9)—C(10)	1,387(3)	1,428(4)	C(6)—C(7)—C(15)	110,2(1)	
C(10)—C(11)	1,374(3)	1,375(4)	C(8)—C(7)—C(15)	111,4(1)	
C(11)—C(13)	1,412(4)		C(15)#1—C(7)—C(15)	112,0(2)	
C(11)—C(12)	1,422(4)		N(1)—C(8)—C(9)	122,1(2)	122,6(2)
N(1)—C(18)		1,475(4)	N(1)—C(8)—C(7)	108,7(2)	108,1(2)
N(2)—C(16)		1,160(4)	C(9)—C(8)—C(7)	129,2(2)	129,2(2)
N(3)—C(17)		1,153(3)	C(8)—C(9)—C(10)	125,8(2)	127,9(3)
C(7)—C(19)		1,547(4)	C(11)—C(10)—C(9)	124,9(3)	122,8(3)
C(7)—C(20)		1,556(4)	C(10)—C(11)—C(13)	121,0(2)	
C(11)—C(12)		1,410(4)	C(10)—C(11)—C(12)	121,5(2)	
C(12)—C(13)		1,380(4)	C(13)—C(11)—C(12)	117,4(2)	
C(13)—C(14)		1,409(4)	N(2)—C(12)—C(11)	179,8(3)	
C(14)—C(15)		1,377(4)	N(3)—C(13)—C(11)	177,8(3)	
C(15)—C(17)		1,437(4)	C(8)—N(1)—C(18)		125,0(2)
C(15)—C(16)		1,449(4)	C(1)—N(1)—C(18)		123,0(2)
			C(6)—C(7)—C(19)		111,6(2)
			C(8)—C(7)—C(19)		110,6(2)
			C(6)—C(7)—C(20)		110,8(2)
			C(8)—C(7)—C(20)		112,8(2)
			C(19)—C(7)—C(20)		109,8(2)
			C(10)—C(11)—C(12)		125,8(3)
			C(13)—C(12)—C(11)		124,3(3)
			C(12)—C(13)—C(14)		124,7(3)
			C(15)—C(14)—C(13)		125,2(3)
			C(14)—C(15)—C(17)		122,3(2)
			C(14)—C(15)—C(16)		121,2(3)
			C(17)—C(15)—C(16)		116,5(2)
			N(2)—C(16)—C(15)		178,3(4)
			N(3)—C(17)—C(15)		178,6(3)

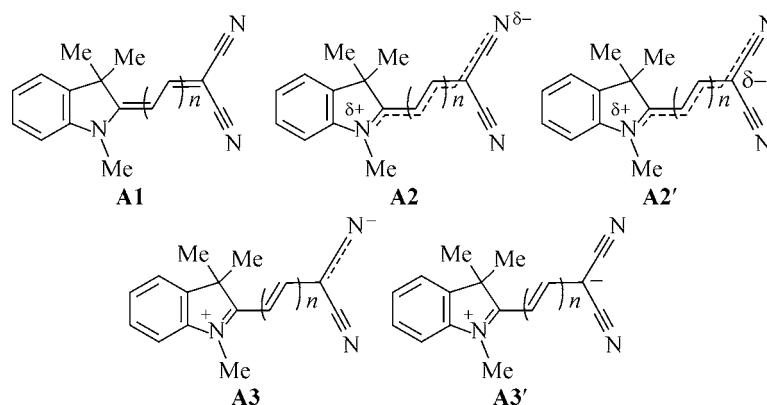
Примечание. #1 x, -y+1/2, z.

проведена оптимизация геометрии молекул методами AM1 и PM3 с использованием ограниченного метода Хартри—Фока и алгоритма Полак—Рибьера с точностью 0,001 ккал/(Å·моль) и неэмпирическим методом *ab initio* с базисом 6-31G** [14]. Расчет максимумов поглощения осуществлен также методами AM1 и PM3 на основании экспериментальной геометрии молекул, взятой из данных РСА.

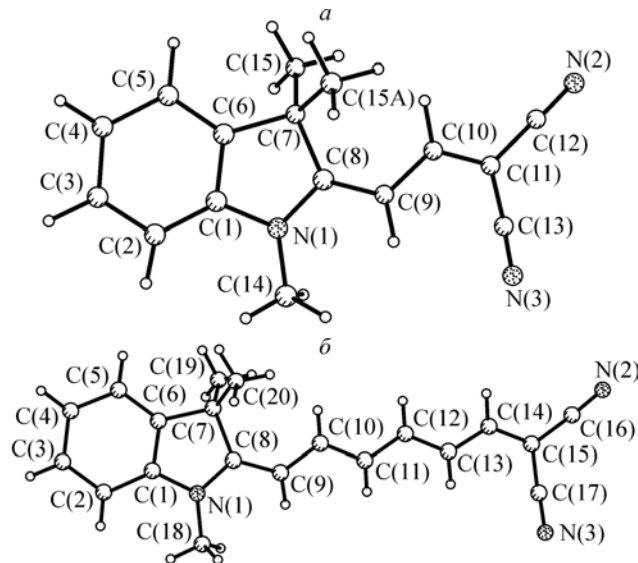
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных РСА видно, что мероцианины **1** и **2** находятся в кристалле полностью в *транс*- (*all trans*)-конформации (рис. 1 и 2). Поскольку в спектрах ^1H ЯМР в CDCl_3 и DMCO-D_6 величины КССВ между вицинальными протонами полиметиновой цепи красителей **1** и **2** не меньше 12 Гц, то можно заключить, что переход от кристалла к раствору не приводит к изменению этой конформации. Все неводородные атомы молекулы **1**, за исключением атома C(15), находятся в частном положении на плоскости симметрии. Удлинение полиметиновой цепи в соединении **2** приводит к изогнутости молекулы, которую можно охарактеризовать как взаимную ориентацию двух плоскостей: плоскости бициклического фрагмента и плоскости, проведенной через три концевых атома углерода полиметиновой цепи. Угол между этими плоскостями в молекуле **2** составляет $11,7^\circ$.

Электронное строение мероцианиновых красителей может изменяться в пределах трех идеальных состояний: **A1**, **A2** (или **A2'** и его аналоги) и **A3** (или аналогичные **A3'**) [15].



Структура **A1** соответствует идеальному нейтральному полиену с нулевыми π -зарядами на атомах и максимальной альтернативой порядков простых и двойных связей в цепи сопряжения.



Структура **A2** (**A2'**) отображает идеальное полиметиновое состояние, называемое также цианиновым пределом (cyanine limit), характеризующееся альтернативой частичных (δ) положительных и отрицательных π -зарядов и выравниванием порядков связей в хромофоре (порядок связи полуторный). Структура **A3** (**A3'**) имитирует идеальное состояние биполярного полиена с максимальным разделением разноименных зарядов и альтернативой порядков связей. Последняя комплементарна к альтернативе порядков связей в структуре **A1**. Длинноволновый электронный переход в идеаль-

Рис. 1. Молекулярная структура соединения **1**

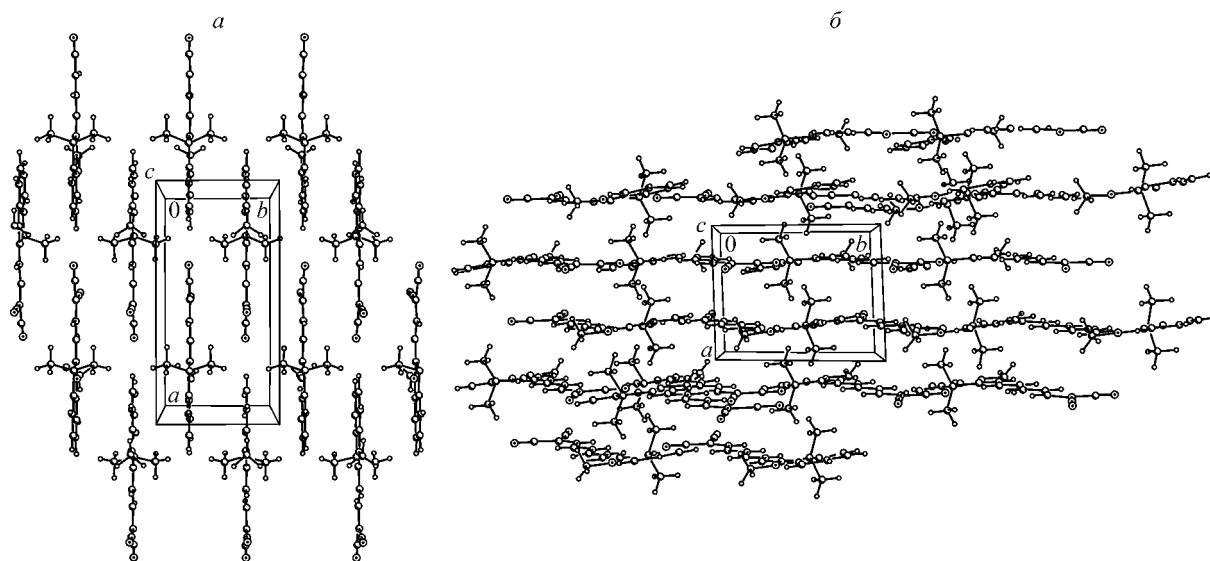


Рис. 2. Молекулярная структура соединения 2

ном полиметиновом состоянии сопровождается наименьшим изменением порядков связей, поскольку в структуре **A2** (**A2'**), в отличие от структур **A1** и **A3** (**A3'**), они могут изменяться только в пределах от полуторных к двойным или простым. В результате этого у полиметинов вибронные взаимодействия (ВВ) ослаблены по сравнению с полиенами обоих типов [15, 16]. Выравнивание связей и альтернация зарядов в полиметиновом хромофоре в структурах **A2** (**A2'**) обуславливает более длинноволновые сдвиги полос поглощения и флуоресценции, чем в структурах **A1** и **A3** (**A3'**) [13].

Данные РСА показывают, что в молекуле **1** формально длины двойных связей C(8)—C(9) и C(10)—C(11) и формально одинарной связи C(9)—C(10) очень близки (см. табл. 1). Эти величины позволяют предположить, что строение красителя **1** в кристалле приближается к структуре идеального полиметинового состояния **A2** (**A2'**) со стороны **A1**. Удлинение полиметиновой цепи в молекуле **2** приводит к усилению альтернации длин связей в ней, строение молекулы приближается к структуре нейтрального полиена **A1**. В малополярном CDCl_3 величины КССВ между вицинальными протонами цепи красителя **2** равны: $J_{12-13} = 12,7$, $J_{13-14} = 13,3$, $J_{14-15} = 12,0$, $J_{15-16} = 13,4$, $J_{16-17} = 12,4$ Гц соответственно. Из сопоставления данных РСА и ЯМР можно заключить, что в малополярных растворах, так же как и в кристалле, электронное строение мероцианина **2** приближается к структуре **A1**.

Переход от кристалла к раствору и дальнейшее увеличение полярности растворителя приводит к смещению электронной плотности от донорного фрагмента к акцепторному в молекулах мероцианинов **1** и **2**, обуславливая рост частичного положительного и отрицательного зарядов соответственно на первом и последнем фрагментах. Это приводит к повышению порядка простой связи и уменьшению его у двойной связи, т.е. к выравниванию связей в хромофоре (приближению их к полуторным). В результате электронное строение красителей **1** и **2** изменяется в направлении структуры **A2** (**A2'**). Увеличением вклада последней обусловлен батохромный сдвиг полос поглощения мероцианинов **1** и **2** (положительная сольвавторомия) с ростом полярности среды [10].

Дополнительную информацию об электронном строении мероцианинов можно получить на основании количественной оценки степени альтернации длин или порядков связей в хромофоре, так как она связана с важнейшими характеристиками электронных спектров красителей — виниленовым сдвигом, девиацией и шириной полос [16]. Виниленовый сдвиг в рядах полиметиновых красителей достигает величины 100 нм при выравнивании порядков связей хромофора и затухает при усилении их чередования. Девиация, являющаяся количественной

Т а б л и ц а 2

Некоторые результаты квантовохимического расчета молекул мероцианинов **1** и **2**

Соединение	Геометрия	Метод	BLA, Å	BOA _T	BOA _c	λ _{max} , нм
1	PCA	AM1	0,015	-0,457	-0,467	404
		PM3		-0,445	-0,455	428
	AM1	AM1	0,064	-0,546	-0,547	401
		PM3		PM3	0,083	-0,618
	<i>Ab initio</i>		0,064			
2	PCA	AM1	0,038	-0,577	-0,573	478
		PM3		-0,569	-0,568	488
	AM1	AM1	0,084	-0,665	-0,654	428
		PM3		PM3	0,083	-0,698
	<i>Ab initio</i>		0,094			

мерой электронной асимметрии, возрастает при увеличении альтернации порядков связей. Ширина полос пропорциональна величине ВВ, также определяемой степенью чередования связей.

Для количественной оценки альтернации длин и порядков связей в хромофоре донорно-акцепторных сопряженных систем, к числу которых относятся мероцианины, в литературе наиболее часто используются параметры BLA (bond length alternation) и BOA (bond order alternation) соответственно [17]. Они представляют собой разность средних длин (порядков) формально простых и двойных связей полиметиновой цепи [17]. Параметр

BLA принимает положительные значения у структур **A1** и промежуточных между **A1** и **A2** (**A2'**), отрицательные у **A3** (**A3'**) и у структур интервала **A2** (**A2'**)—**A3** (**A3'**) [15]. Параметр BOA имеет противоположные знаки у этих структур. Оба параметра равны нулю для структур типа **A2** (**A2'**). Значения BLA, определенные из экспериментальных данных PCA для связей полиметиновой цепи (C8—C9—C10—C11 для **1**, C10—C12—C13—C14—C15—C16—C17—C18 для **2**) красителей **1** и **2** приведены в табл. 2. Они значительно меньше величины BLA циклооктатетраена (BLA = 0,11 нм), используемого в качестве модельного идеального нейтрального полиена [17]. Это указывает на то, что электронное строение мероцианинов **1** и **2** соответствует интервалу структур **A1**—**A2** (**A2'**). Существенный рост величины BLA при переходе от красителя **1** к **2** свидетельствует об увеличении альтернации длин связей, а следовательно, характера нейтрального полиена у последнего по сравнению с первым.

Уменьшение виниленовых сдвигов, рост девиаций и уширение полос поглощения при переходе от диметин- к гексаметинмероцианину в малополярных растворителях указывает на то, что в таких растворах также имеет место аналогичная тенденция [10]. Более прямым доказательством увеличения вклада структуры **A1** в малополярных растворах с ростом *n* служат также спектры ¹³C ЯМР. В них с удлинением полиметиновой цепи уменьшается альтернация сдвигов, а следовательно, зарядов соседних атомов углерода цепи [18].

Параметры альтернации связей рассчитаны также квантовохимическими полуэмпирическими и неэмпирическими методами (см. табл. 2). Сравнение рассчитанных параметров с полученными на основании данных PCA показывает одинаковые тенденции в их изменении с ростом длины цепи. Однако расчет дает существенно более сильную альтернацию длин связей хромофора, особенно в случае короткого винилога **1** (ср. табл. 1 и 2). Отличия связаны, по-видимому, с влиянием окружения в кристалле в случае PCA. Теоретические значения BLA возрастают при удлинении цепи более плавно, а в методе PM3 остаются неизменными. Следует отметить также, что результаты расчетов геометрии молекул мероцианинов **1** и **2** методами *ab initio* и AM1 очень близки, что говорит о полезности последнего метода для расчета подобных красителей.

Значения параметра BOA (в нашем случае порядкам связей соответствуют индексы Вайберга) во всех расчетных методах возрастают с длиной цепи как для полных порядков (BOA_T), так и для π-порядков (BOA_c). Из табл. 2 видно, что величины BOA_T и BOA_c весьма близки. Отсюда можно заключить, что основной вклад как в параметр BOA, так и BLA вносит перераспределение π-электронной плотности. Величины BOA_T и BOA_c, рассчитанные на основании геометрии, оптимизированной квантовохимическими методами, превышают аналогичные величины, базисом для которых служили экспериментальные данные PCA, однако качественно

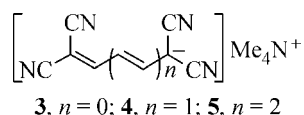
правильно передают тенденции в изменении параметров альтернации связей при удлинении полиметиновой цепи. Сильная альтернация связей полиметиновой цепи в полуэмпирических методах проявилась также в заниженных, по сравнению с экспериментальными, величинах рассчитанных максимумов и виниленовых сдвигов полос поглощения мероцианинов (см. табл. 2, [10]). Например, дивиниленовый сдвиг по методу АМ1 и РМ3 при оптимизации геометрии этими же методами равен 27 и 8 нм соответственно, при использовании рентгеновской геометрии — 74 и 60 нм, тогда как эксперимент дает 110 нм (в *n*-гексане).

Молекулы соединений **1** и **2** в кристаллической упаковке образуют слоистую структуру. Слои молекулы **1** параллельны кристаллографической плоскости *XOZ*, а молекулы **2** — плоскости *XOZ*. В соседних слоях молекулы располагаются по типу голова-хвост со сдвигом относительно друг друга. Для такой структуры обеспечивается максимальное электростатическое притяжение разноименных зарядов атомов хромофора одного слоя с таковыми другого слоя (см. рис. 1 и 2). Выгодность слоистой структуры для красителей цианинового типа обусловлена также тем, что электродинамические (дисперсионные) взаимодействия между легко поляризуемыми π -системами их молекул максимальны [16]. Расстояние между плоскостями молекул в соседних слоях лежит в интервале 3,6—3,8 Å. При таких расстояниях должно реализоваться сильное взаимодействие хромофоров, приводящее к расщеплению электронных уровней, а следовательно, появлению новых полос поглощения, в частности, в коротковолновой области. Причем согласно экситонной теории оно должно усиливаться при увеличении числа взаимодействующих молекул [16]. Расчет по методу АМ1 для элементарной ячейки кристалла из двух молекул предсказывает наличие такой полосы в области 438 нм, а для кластера из трех молекул он дает значение 394 нм.

По изложенным выше причинам слоистая структура агрегатов должна быть наиболее выгодной при ассоциации мероцианинов **1** и **2** в растворах. Действительно, у мероцианина **2** в *n*-гексане при увеличении концентрации до 10^{-4} моль/л появляется новая коротковолновая интенсивная полоса поглощения с максимумом 400 нм (полоса мономера мероцианина **2** в гексане имеет максимум 532 нм).

Важной особенностью мероцианинов **1** и **2** является наличие нитрильной группы в их хромофоре, которая в отличие от карбонильной группы, входящей в состав большинства мероцианинов [2, 3], имеет характеристическую частоту валентных колебаний в ИК спектрах, значительно отстоящую от аналогичных частот колебаний связей $C=C$ и $C-N$ хромофора. Полярность и порядок связи этой группы должны зависеть от вклада структур **A1**—**A3**. Поэтому представляло интерес выяснить, будет ли ее валентное колебание характерно при изучении полиен-полиметиновых релаксаций в соединениях на основе малонитрила. Квантовомеханический расчет методом АМ1 предполагает незначительный рост частоты валентного колебания групп $C\equiv N$. Рассчитанные частоты симметричного и антисимметричного колебания этих групп у мероцианинов **1** и **2** равны 2560, 2546 и 2562, 2548 cm^{-1} соответственно. В эксперименте четко видна одна полоса с частотой 2219 cm^{-1} у соединения **1** и 2224 cm^{-1} у красителя **2**.

Рассчитанные численные значения превышают экспериментальные, что является особенностью полуэмпирических и неэмпирических методов расчета колебательных спектров [19]. Однако качественно правильно передают экспериментальную тенденцию изменения частоты нитрильной группы у мероцианинов **1** и **2**. С этой тенденцией показательно контрастирует ее изменение при удлинении цепи у типичных полиметинов симметричного строения, соответствующих структурам **A2** (**A2'**), анионных красителей **3**—**5**.



В ряду **3**—**5** частоты валентных колебаний нитрильной группы равны 2213, 2213 и 2194 cm^{-1} соответственно. В самом малонитриле она имеет значение 2271, в фумаронитриле — 2260, в акрилонитриле — 2230 cm^{-1} . Из этих данных видно, что при переходе от нейтральных нитри-

лов к мероцианинам и полиметидам закономерно уменьшается частота колебания цианогруппы. Это свидетельствует о понижении ее порядка вследствие увеличения вклада структур типа **A2** (**A2'**) и **A3** (**A3'**) в электронное строение красителей. При удлинении полиметиновой цепи у мероцианинов **1** и **2**, в противоположность симметричным полиметидам **3—5**, частота цианогруппы повышается, что, как и данные РСА, указывает на увеличение вклада структуры нейтрального полиена **A1**. Следовательно, о полиен-полиметиновых превращениях в мероцианинах на основе малонитрила можно судить как по данным РСА, так и по изменению частоты валентных колебаний цианогруппы в ИК спектре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
2. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композиций на основе органических красителей. – Киев: Наукова думка, 2005.
3. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K. et al. // Chem. Rev. – 2000. – **100**, N 6. – P. 1973 – 2011.
4. Ganeev R.A., Tugushev R.I., Ishchenko A.A. et al. // Appl. Phys. B. – 2003. – **76**. – P. 683 – 686.
5. Dalton L., Harper A., Ren A. et al. // Eng. Chem. Res. – 1999. – **38**. – P. 8 – 33.
6. Baraldi I., Brancolini G., Momicchioli F. et al. // Chem. Phys. – 2003. – **288**. – P. 309 – 325.
7. Bondarev S.L., Tikhomirov S.A., Knyukshto V.N. et al. // J. Lumin. – 2007. – **124**, N 1. – P. 178 – 186.
8. Ищенко А.А., Кулинич А.В., Бондарев С.Л. и др. // Оптика и спектроскоп. – 2006. – **101**, № 1. – С. 95 – 103 (Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Bondarev S.L. et al. // Optics and Spectroscopy. – 2006. – **101**, N 1. – P. 90 – 97).
9. Lim W.-T., Cui J.-Zh., Suh H.-J. et al. // Dyes and Pigments. – 2003. – **56**. – P. 7 – 15.
10. Кулинич А.В., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – № 12. – С. 2726 – 2735 (Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. // Russ. Chem. Bull. – 2005. – **54**, N 12. – P. 2714 – 2725).
11. Бондарев С.Л., Тихомиров С.А., Кнюкшто В.Н. и др. // Оптика и спектроскоп. – 2005. – **99**, № 1. – С. 55 – 61.
12. Sheldrick G.M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. Rev. 5.1. – 1998.
13. Stewart J.J.P. // J. Computer-Aided Molecular Design. – 1990. – **4**. – P. 1 – 105.
14. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
15. Bach G., Daehne S. Cyanine dyes and related compounds // Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Vol. IVB. Heterocyclic compounds (Chapter 15) / Ed. M. Sainsbury. – Amsterdam: Elsevier, 1997. – P. 383 – 481.
16. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – Киев: Наукова Думка, 1994.
17. Bublitz G.U., Ortiz R., Marder S.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**, N 14. – P. 3365 – 3376.
18. Kulinich A.V., Ishchenko A.A., Groth U.M. // Spectrochim. Acta. Part A. – 2007. – **68**, N 1. – P. 6 – 14.
19. Foresman J.B., Frish A. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. SE. – Pittsburgh: Gaussian Inc., 1996.