

УДК 547.97.535.37.544.18

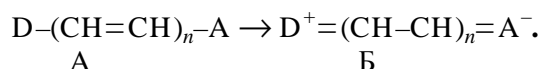
А.И.Толмачев, Ю.П.Пирятинский, В.В.Курдюков, А.Д.Качковский

ДИМЕТИНМЕРОЦИАНИНЫ — ПРОИЗВОДНЫЕ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-ЦИКЛОГЕКСА-2,5-ДИЕНОНА. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Выполнено комплексное квантово-химическое и спектральное изучение особенностей электронных переходов поглощения и флуоресценции мероцианинов, производных 2,6-ди-трет-бутил-циклогекса-2,5-диенона, и соответствующих им оксистирилов, содержащих остатки с различной электронодонорностью. Показано, что четко определенные вибронные $0 \rightarrow 0'$ -переходы присутствуют в низкотемпературных спектрах флуоресценции, тогда как в спектрах поглощения наблюдается неопределенная вибронная структура. На основе анализа спектров и рассчитанных энергий электронного перехода установлено, что спектральные эффекты изменения эффективной длины терминальных донорных групп в мероцианинах аналогичны и сравнимы с наблюдаемыми у симметричных цианинов.

ВВЕДЕНИЕ. Нейтральные мероцианины как π -сопряженные донорно-акцепторные системы являются широко известными сенсорами полярности растворителя [1, 2], благодаря чему они перспективны для квантово-химического моделирования сольватохромии [2, 3]. В последнее время растущий интерес к мероцианинам связан также с их использованием в качестве высокоэффективных материалов для нелинейной оптики [4]. Установлено, что высокая гиперполяризуемость β_0 и γ_0 мероцианинов однозначно определяется донорной и акцепторной силой концевых остатков и, соответственно, чередованием длин углерод-углеродных связей в цепи их сопряжения (BLA) [4, 5]. Также было показано в рамках топологического приближения Хюккеля [5], что значения BLA могут быть как отрицательными, так и положительными, в зависимости от донорности и акцепторности концевых групп. Для BLA=0 может быть достигнут так называемый цианиновый предел [4, 5].

Особенности электронной структуры линейных донорно-акцепторных сопряженных молекул обуславливают их сильную поляризуемость. В простейшей теоретической модели предполагается, что мероцианины могут быть описаны как высоко поляризуемые донорно-акцепторные π -системы наложением двух резонансных структур, нейтральной А и структуры с разделенными зарядами Б:

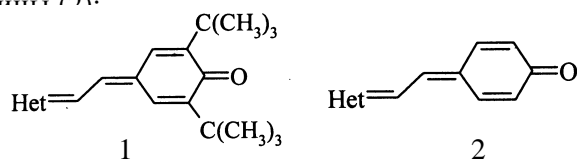


Постулировалось, что в случае, когда мероцианин описывается наложением двух резонансных структур А и Б с равным весом, его строение приближается к строению цианинов, которое характеризуется минимальным чередованием длин связей и наибольшей интенсивностью экспериментально определенной первой полосы поглощения [3]. Однако расчеты указывают на значительное альтернирование длин СС-связей в цепи для пиридомеороцианина [6] и других мероцианинов, содержащих хинолиновый, индолениновый и бензо [c,d]-индолный остатки в качестве электронодонорных концевых групп [7]. Основываясь на изучении спектров поглощения и результатах квантово-химических расчетов, авторы статьи [7] предположили, что относительно длинноволновое поглощение таких нейтральных π -систем как мероцианины, по-видимому, вызвано значительным перераспределением электронной плотности при возбуждении, так же, как у типичных цианиновых красителей. Тогда следует ожидать, что влияние молекулярной топологии на спектральные свойства будет подобно таковому у цианинов симметричного строения.

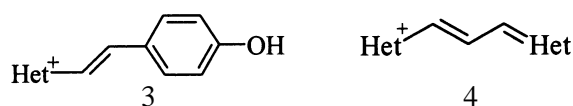
В настоящей работе изучены зависимости поглощения и флуоресценции мероцианинов от характера их донорных концевых групп.

© А.И.Толмачев, Ю.П.Пирятинский, В.В.Курдюков, А.Д.Качковский, 2014

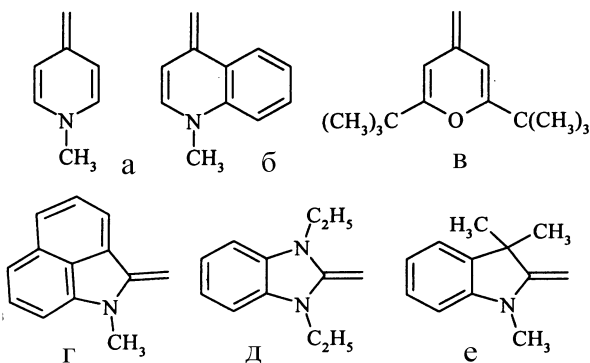
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для исследования нами синтезированы диметинмероцианины — основания оксистирилов, которые содержат для повышения устойчивости трет-бутильные заместители в соседних с кето-группой положениях циклического остатка. В качестве донорных концевых групп использованы гетероостатки различной электронодонорности. Красители могут быть представлены общей формулой (1); кроме того, были изучены некоторые незамещенные мероцианины (2):



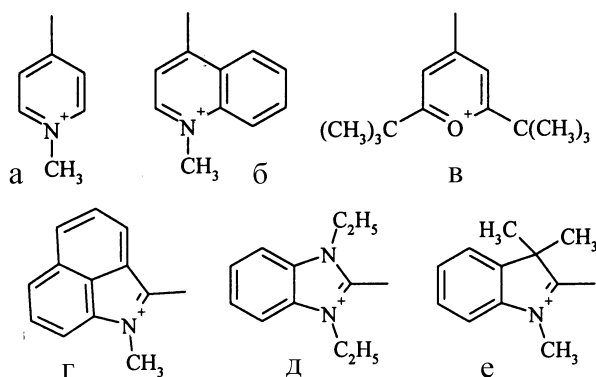
Спектральные свойства нейтральных красителей 1 и 2 были сопоставлены с соответствующими свойствами катионных оксистирилов (3) и симметричных цианинов (4):



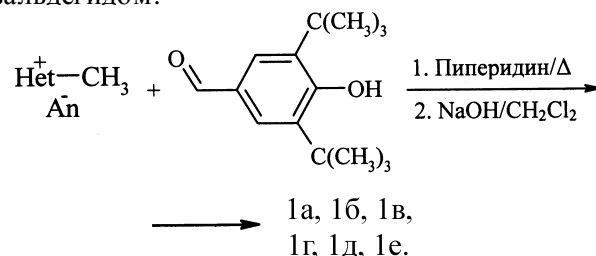
где Het = :



Het⁺ :



Мероцианины общей формулы 1, из которых 1а был описан ранее [9], получали конденсацией метилзамещенных гетероциклических ониевых солей с 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензальдегидом:



Влияние уменьшения донорной силы (основности) гетероостатка, вызванное его линейным бензаннелированием, хорошо известно на примере красителей производных пиридина (а) и хинолина (б), а влияние изменения электроотрицательности гетероатома при той же топологии связей может быть изучено при сравнении пары красителей, содержащих гетероостатки пиридина (а) и пирана (в). Другая пара, 1е и 1д, демонстрирует значительное увеличение основности при минимальном изменении в химическом строении соединений, хотя у последнего, производного бензимидазола, π-оболочка увеличена на 2 электрона (свободная электронная пара атома азота, которая включена в общую систему сопряжения мероцианина).

Гетероциклические остатки концевых групп в мероцианинах также отличаются друг от друга не только электронодонорностью, но и эффективной длиной [8]. Введение объемных трет-бутильных заместителей в остатки циклогекса-2,5-диенона акцепторного фрагмента приводит к изменению химических и спектральных свойств мероцианинов [9].

Для подтверждения значительного чередования длин связей в хромофоре мероцианинов в качестве иллюстрации на рис. 1 приведены длины углерод-углеродных связей в молекуле пиридомероцианина 1а (группы *t*-Bu моделировались более простыми группами Me), оптимизированные как в полуэмпирическом приближении, AM1, так и неэмпирических приближениях — HF и DFT. Все три метода предсказывают значительное полиеноподобное различие длин соседних связей как в открытой полиметиновой цепи, так и в обоих кольцах. Однако, как видно

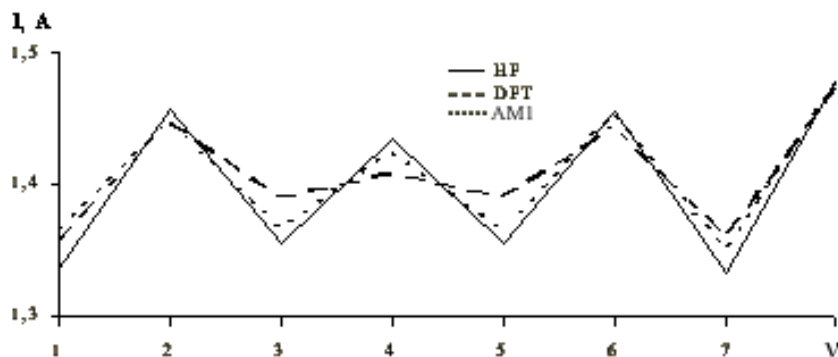


Рис. 1. Длины углерод-углеродных связей в хромофоре мероцианина 1а, вычисленные в полуэмпирическом приближении AM1 и неэмпирических приближениях HF/6-31G(d,p) и DFT/6-31G(d,p)/B3LYP; нумерация от атома азота к атому кислорода; для связей в эквивалентных положениях использовано среднее значение.

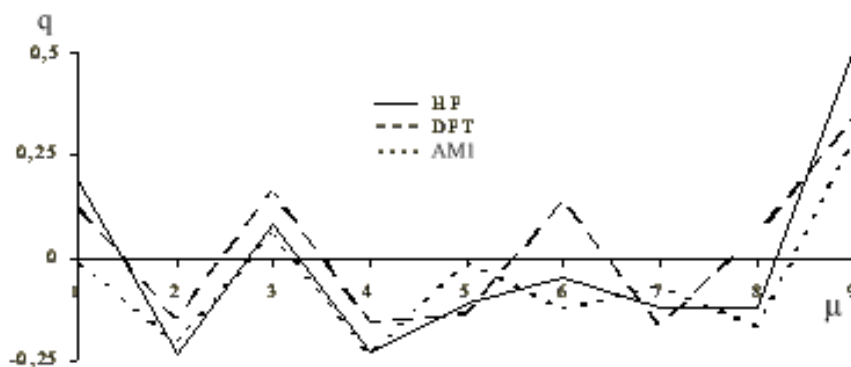


Рис. 2. Заряды на атомах углерода в хромофоре мероцианина 1а; нумерация атомов углерода — от атома азота к атому кислорода; для атомов в эквивалентных положениях использовано среднее значение.

из рис. 2, в отличие от классических полиенов, в которых на атомах углерода заряды отсутствуют, расчеты указывают на существенное чередование зарядов вдоль хромофора, подобно такому в ионных полиметиновых красителях. Можно ожидать, что изменение электронодонорности концевой группы $\text{Het}=\text{}$ должно сопровождаться изменением амплитуды чередования как длин связей, так и зарядов на атомах.

Варьирование электронодонорности концевой гетероциклической группы приводит к изменению распределения электронной плотности, а, следовательно, и дипольных моментов как в основном, так и возбужденном состояниях, аналогично описанным ранее незамещенным мероцианинам 2 [7]. Введение донорных трет-бутильных заместителей приводит к тому, что акцепторность остатка циклогекса-2,5-диено-

на несколько снижается (табл. 1) и, следовательно, величины дипольных моментов также уменьшаются.

Следует особо заметить, что мы должны принимать во внимание равновесную геометрию молекул при сравнении дипольного момента в основном и возбужденном состояниях. Из табл. 1 можно видеть, что релаксация приводит к существенно му изменению дипольных моментов и, следовательно, к изменению значения $\Delta\mu$, которое коррелирует с чувствительностью спектров мероцианинов к полярности растворителя.

Измеренные спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях в полярном (MeCN) и неполярном (толуол) растворителях приведены на рис. 3 и в табл. 2.

Анализ спектров красителей 1 в ацетонитриле и сравнение их с поглощением соответствующих незамещенных мероцианинов [7] показал, что длинноволновая полоса большинст-

Т а б л и ц а 1

Дипольные моменты, рассчитанные для мероцианинов 1а–е, в основном (μ_0) и возбужденном состоянии (μ^*) для равновесной геометрии основного состояния ($\mu(0)$) и релаксирующего возбужденного состояния (РВС) ($\mu^*(*)$) [HF/6-31G(d,p) и DFT/6-31G(d,p)/B3LYP]

Мероцианин	$\mu_0(0)$	$\mu^*(0)$	$\Delta\mu(0)$	$\mu_0(*)$	$\mu^*(*)$	$\Delta\mu(*)$
1а	11.04	10.73	-0.31	10.80	7.25	-3.55
б	9.14	10.55	1.41	9.66	6.37	-3.29
в	7.66	7.69	0.03	7.63	3.37	-4.26
г	5.70	9.72	4.02	6.71	12.97	6.26
д	6.56	9.85	3.29	7.88	17.54	9.66
е	7.55	9.97	2.42	7.38	12.74	5.36

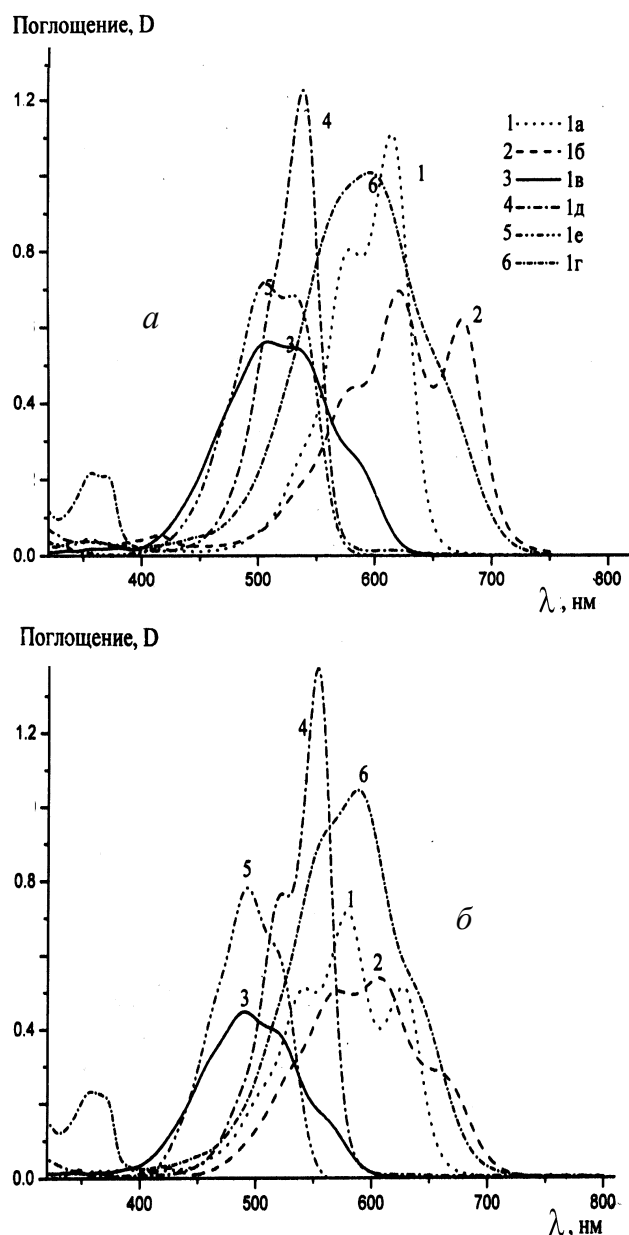


Рис. 3. Спектры поглощения мероцианинов 1а–е в ацетонитриле (а) и толуоле (б).

ва из них смещается bathochromно. Кроме того, наблюдается изменение формы полос. Так, в пиридомероцианинах 1а и 2а неструктурированная полоса в незамещенном красителе 2а [7] превращается в типичную цианино-подобную полосу с заметным вибронным максимумом при 582 нм для 1а в ацетонитриле (рис. 3,а). Это позволяет предположить, что максимум полосы

при 571 нм в спектре незамещенного красителя 2а [7] не соответствует $0 \rightarrow 0'$ переходу, что, в свою очередь, объясняет anomalously большой bathochromный сдвиг максимума полосы (43 нм) при переходе от 2а к 1а. Также узкая цианино-подобная полоса поглощения наблюдается для высокоосновного имидамероцианина 1д (рис. 3,а).

Уменьшение основности концевой группы $\text{Het}=\text{N}$ в хиномероцианине 1б вызывает появление сложной колебательной структуры полосы поглощения с тремя вибронными максимумами, в то время как третий вибронный максимум в незамещенном аналоге [7] наблюдается только в виде коротковолнового плеча. Из рис. 3,а видно, что сравнительно широкая полоса поглощения с плечами с коротко- и длинноволновой стороны наблюдается в спектрах пираномероцианина 1в и красителя 1г.

В отличие от этого, введение трет-бутильных заместителей в низкоосновный индомероцианин 1е сопровождается гипсохромным сдвигом максимума полосы поглощения с одновре-

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики мероцианинов 1а–е

Мероцианин	Ацетонитрил		Толуол	
	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$\epsilon \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$\epsilon \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
1а	582	8.02	542	5.06
	614	11.04	578	7.18
б			627	5.11
	579	4.38	568	5.02
	621	6.93	606	5.39
в	676	6.18	664	2.69
	507	5.60	490	4.45
	537	5.38	522	3.83
г	589	2.36	565	1.47
	572	9.49	556	9.12
	596	10.05	587	10.45
д	670	3.84	647	4.43
	539	12.23	520	7.62
			552	13.69
е	506	7.16	492	7.80
	532	6.81	519	6.08

менным искажением цианинообразной формы полосы поглощения, характерной для соответствующего незамещенного мероцианина [7] с образованием широкой полосы с двумя нечетко выраженными вибронными максимумами (при 500 и 530 нм) с примерно равной интенсивностью.

Рассмотрим влияние полярности растворителя. На рис. 3, б изображены спектры поглощения мероцианинов 1 в неполярном толуоле. Видно, что смена полярности растворителя приводит к изменению формы полосы красителя 1а, цианиноподобная полоса поглощения, наблюдаемая в ацетонитриле, превращается в типичную полиеноподобную спектральную полосу в толуольном растворе с хорошо выраженной колебательной структурой и с заметным уменьшением относительной интенсивности перехода. Напротив, интенсивность неструктурированной полосы поглощения в сильно основном имидомероцианине 1д в толуоле возрастает и форма полосы становится практически такой же, как в симметричном цианиновом красителе с характерным колебательным максимумом [8]. В других красителях (1б–г, 1е) переход от полярного растворителя (MeCN) к неполярному (толуол) вызывает, главным образом, некоторое перераспределение интенсивности вибронных максимумов или плеч с одновременным смещением их в коротковолновую область в соответствии с увеличением их дипольных моментов при переходе из основного состояния в возбужденное (табл. 2).

К сожалению, такие сложные формы спектральных полос без четко определенного $0 \rightarrow 0'$ перехода не позволяют использовать спектры поглощения для однозначного определения влияния эффективной длины донорной концевой группы $\text{Het}=\text{C}$ на энергию первого электронного перехода. Можно ожидать, что спектры флуоресценции будут для этого более перспективными, особенно измеренные при низких температурах.

Спектры флуоресценции, как хорошо известно, более чувствительны к химическому строению и, следовательно, могут дать дополнительную полезную информацию об электронной

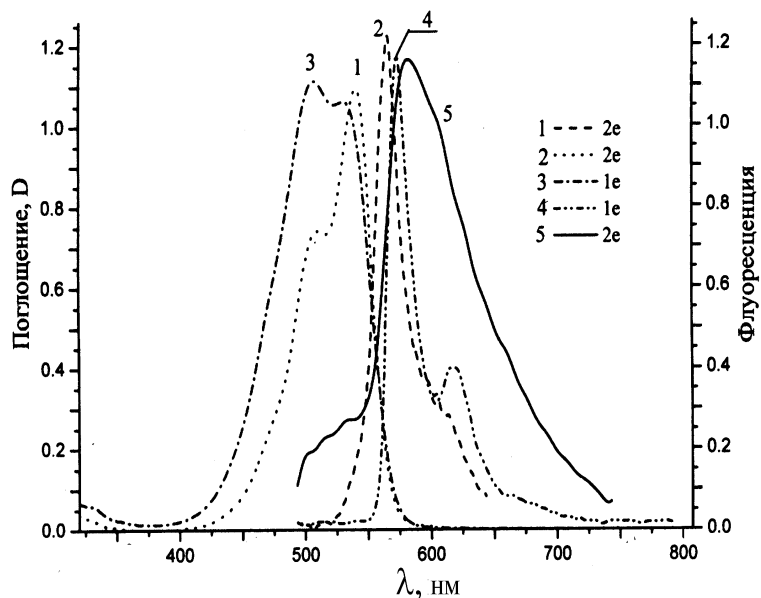


Рис. 4. Спектры поглощения (1, 3) и флуоресценции (2, 4, 5) мероцианинов 1е и 2е в ацетонитриле: 1 — мероцианин 2е; 2 — 2е при 77 К; 3 — 1е; 4 — 1е при 77 К; 5 — 2е при 300 К.

структуре и равновесной геометрии молекул в релаксированном возбужденном состоянии. Как правило, спектры флуоресценции донорно-акцепторных сопряженных соединений являются неструктурированными даже при низких температурах [10].

На рис. 4 представлены полосы поглощения и флуоресценции индомероцианинов 1е и 2е в ацетонитриле. Можно видеть, что незамещенный краситель 2е имеет сравнительно широкую полосу флуоресценции при 300 К без строгого колебательного максимума, который наблюдается в спектре поглощения. Понижение температуры сопровождается значительным сужением спектральной полосы с одновременным гипсохромным смещением максимума. На длинноволновом краю полосы наблюдается плечо очень низкой интенсивности. Мы предположили, что это плечо может соответствовать вибронному $0' \rightarrow 1$ переходу. На основании того, что в спектре поглощения трет-бутилзамещенного мероцианина 1е имеется значительно более интенсивный коротковолновый колебательный максимум ($0-1$), чем у его незамещенного аналога 2е (кривые 3 и 1 на рис. 4), ожидалось, что длинноволновое плечо, наблюдаемое в спектре флуоресценции мероцианина 2е, может проявиться более отчетливо в

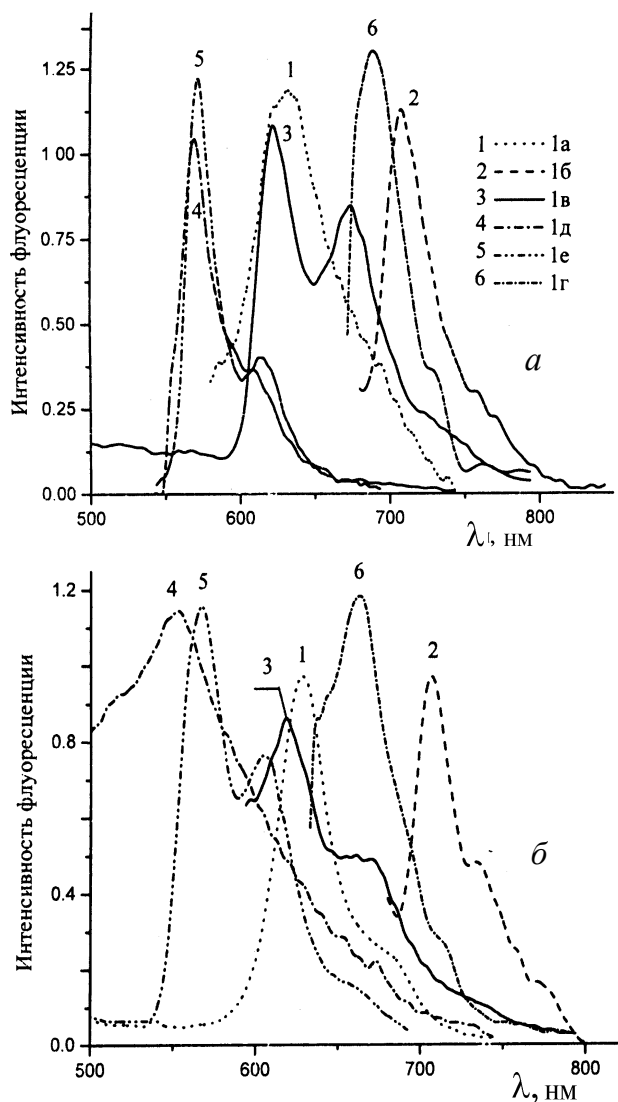


Рис. 5. Спектры флуоресценции при 77 К мероцианинов 1а–е в ацетонитриле (а) и толуоле (б).

спектре флуоресценции мероцианина 1е. В самом деле, как видно из рис. 4, четко выраженный вибронный максимум при 615 нм наблюдается в низкотемпературном спектре его флуоресценции, который расположен на расстоянии 1053 см^{-1} до главного максимума полосы, что является типичной величиной для цианиновых красителей [10]. Некоторые структурированные полосы флуоресценции регистрируются также в спектре красителя 1е в неполярном толуоле (рис. 5, б) с несколько большим расстоянием между двумя электронно-колебательными переходами — 1190 см^{-1} . Кроме

того, на длинноволновом краю полосы появляется следующее плечо, которое, вероятно, соответствует $0' \rightarrow 2$ переходу.

Низкотемпературные спектры флуоресценции всех мероцианинов 1а–е в двух растворителях представлены на рис. 5. Из сравнения их со спектрами поглощения (рис. 3), а также спектрами флуоресценции индомероцианина 2е при высокой и низкой температурах (рис. 4) следует, что принципиальных отличий между ними не существует, и спектры флуоресценции, приведенные на рис. 5, соответствуют обычной длинноволновой флуоресценции.

Можно видеть, что только пираномероцианин 1в демонстрирует четко выраженную колебательную структуру спектральной полосы. Расстояние между двумя вибронными максимумами практически не меняется при переходе от полярного ацетонитрила (1262 см^{-1}) к неполярному толуолу (1256 см^{-1}). На основании положения максимумов полосы флуоресценции мы можем констатировать, что $0 \rightarrow 0'$ колебательный переход в спектрах поглощения (рис. 3) соответствует не самому интенсивному максимуму полосы при 507 (MeCN) или 490 нм (толуол), а длинноволновому плечу примерно при 589 нм в полярном ацетонитриле или при 565 нм в неполярном толуоле (табл. 3). Тогда наблюдаемый стоксов сдвиг (927 и 1544 см^{-1} соответственно) будет того же порядка, что и у других красителей (табл. 3). Аналогичная структурированность полос флуоресценции с отчетливыми дополнительными вибронными переходами наблюдается также для коротковолновых красителей 1д и 1е (для первого только в полярном ацетонитриле (рис. 5, а)).

Остальные мероцианины не проявляют столь хорошо выраженной колебательной структуры, а только более или менее видимые плечи на длинноволновом спаде спектральной полосы (рис. 5, а). Следует отметить, что сложная структура с двумя или даже тремя вибронными максимумами в спектре поглощения пиридомероцианина 1а в толуоле и хиномероцианина 1б в обоих использованных растворителях исчезает в спектрах флуоресценции.

Однако все нейтральные мероцианины не показывают сравнительно больших стоксовых сдвигов (подобно красителю 2е, изучавшемуся ранее [7]), в отличие от катионных оксистири-

Т а б л и ц а 3

Спектральные характеристики флуоресценции мероцианинов 1а–е

Мероцианин	Ацетонитрил				Толуол		
	λ_{\max}	$\Delta\lambda^*$	Стоксов сдвиг		λ_{\max}'	Стоксов сдвиг	
	нм		$\Delta\lambda_S$, нм	$\Delta\nu_S$, см^{-1}	нм	$\Delta\lambda_S$, нм	$\Delta\nu_S$, см^{-1}
1а	631	58	17	439	629	2	51
б	708	135	32	669	704	40	856
в	623	50	34	927	619	54	1544
г	689	116	19	412	663	16	373
д	570	-3	31	1009	552	0	0
е	573	—	41	1345	563	44	1506

* $\Delta\lambda$ рассчитана по отношению к красителю 1е.

лов, которые показали значительные сдвиги полос флуоресценции по отношению к полосам поглощения, что связано со значительным влиянием природы растворителя [7].

Теперь, на основании четко определенных $0' \rightarrow 0$ переходов в низкотемпературных спектрах флуоресценции, можно оценить спектральное влияние эффективной длины донорного остатка $\text{Het}=\text{—}$.

Для простоты мы будем сравнивать спектральные данные каждого мероцианина 1 или симметричного цианина 4 с соответствующим красителем, содержащим индолениновый остаток (е) в качестве внутреннего стандарта, так как симметричный индокарбоцианин (4е) поглощает в области наиболее коротких длин волн.

Как видно из табл. 3, переход от красителя 1е к имидамероцианину 1д сопровождается сравнительно небольшим гипсохромным сдвигом ($\Delta\lambda = -3$ нм), что близко к соответствующему спектральному эффекту для симметричных красителей 4е и 4д: $\Delta\lambda = -7$ нм [11]. Следует отметить, что максимумы полос поглощения для пары 1е и 1д (532 и 539 нм) (табл. 2) и для симметричных красителей 4е и 4д (545 и 553 нм) также близки [11]. Противоположный знак спектрального эффекта в спектрах поглощения по сравнению со спектрами флуоресценции связан с большим стоксовым сдвигом полосы в красителях, содержащих низкоосновный индолениновый остаток, так что

$\Delta\nu_S = 743$ (4е) и 590 см^{-1} (4д), а для мероцианинов $\Delta\nu_S = 1345$ (1е) и 1009 см^{-1} (1д).

Известно, что введение хинолинового или бензо[с,д]индоленинового остатков в качестве концевых групп в красителях приводит к значительным спектральным эффектам [8]. Так, в симметричных цианинах 4б и 4г максимум полосы флуоресценции оказывается сдвинут батохромно на 147 и 212 нм по отношению к индокарбоцианину 4е. Как видно из табл. 3 и рис. 5, подобные большие батохромные эффекты наблюдаются так же для соответствующих мероцианинов 1б и 1г, хотя они несколько меньше — 135 и 116 нм. Такое ослабление спектральных эффектов может быть связано со значительным изменением дипольных моментов при переносе электрона (табл. 1), и, следовательно, с изменением полярности растворителя, поскольку перестройка сольватной оболочки при низкой температуре затруднена.

Замена индоленинового остатка в мероцианине 1е пиридиновой (а) или пирановой (в) концевой группой также вызывает сравнительно большие батохромные сдвиги максимума полосы флуоресценции — 58 и 50 нм соответственно. Полученные величины близки к спектральным эффектам этих концевых групп в спектрах поглощения симметричных красителей — 58 (4а) и 62 нм (4в).

В заключение следует отметить, что установленная зависимость положения максимумов полосы флуоресценции от химического строения концевых групп в мероцианинах 1 и симметричных красителях 4 резко отличаются от соответствующей зависимости спектральных эффектов в несимметричных катионных оксистирилах 3 вследствие значительной асимметрии молекул последних и значительного влияния на их спектральные свойства полярности растворителя.

Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV3100. В качестве полярного растворителя использовали ацетонитрил, а неполярного — толуол. 0.1 Ммоль сухого триэтиламина прибавляли к 50 мл растворов мероцианов с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ в каждом из растворителей.

Спектры флуоресценции записывали с помощью SPM-2 монохроматора с фотоэлектри-

ческой приставкой. Ширина спектральной щели 0.2—0.4 нм. Флуоресценция возбуждалась азотным лазером с длиной волны возбуждения 337.1 нм с частотой повторения импульсов 100 Гц, длительностью 10 нс и мощностью 5 кВт.

Спектры ^1H ЯМР измеряли на спектрометре Varian VXR-300 в ДМСО- d_6 и дейтерохлороформе (мероцианин 1в), используя ТМС в качестве внутреннего стандарта.

Оптимизацию геометрии основного состояния молекул красителей выполняли в приближении AM 1. Для оптимизации геометрии возбужденного состояния конфигурационные взаимодействия включали одно- и многоэлектронные переходы с трех высших занятых МО на три низшие вакантные МО (MOPAC пакет). Молекулы рассчитывались для так называемого флуоресцентного релаксирующего возбужденного состояния (РВС) с допущением, что оно остается планарным. Из эксперимента известно [11], что твист-конформеры, энергия которых ниже, не флуоресцируют и поэтому они не рассматривались.

2,6-Ди-трет-бутил-4-[2-(1-метил-1Н-хинолин-4-илиден)-этилиден]-циклогекса-2,5-диенон (1б). Раствор 0.99 г (3 ммоль) *n*-толуолсульфоната 1,4-диметилхинолина и 0.77 г (3.3 ммоль) 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзальдегида в 15 мл сухого пиридина и 0.3 г (3.5 ммоль) пиперидина кипятили в течение 2 ч. Растворители удаляли в вакууме. Остаток растворяли в 75 мл дихлорметана и встряхивали в делительной воронке с 100 мл 10 %-го водного раствора едкого натра. Органический слой промывали водой, сушили безводным карбонатом калия. Краситель очищали методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент — дихлорметан) и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 0.73 г (65 %). Т.разл. 241—243 °С. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.27 (с, 18H, *t*-Bu), 3.70 (с, 3H, NMe), 6.92 (д, $J = 13.5$ Гц, 1H, H-цепи), 7.06 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H, ArH), 7.38 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H, ArH), 7.49–7.71 (м, 5H, ArH и H-цепи), 8.32 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H, ArH).

Найдено: С 83.45; Н 8.28; N 4.00. $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}$. Вычислено: С 83.60; Н 8.37; N 3.75.

2,6-Ди-трет-бутил-4-[2-(2,6-ди-трет-бутилпиранин-4-илиден)-этилиден]-циклогекса-2,5-диенон (1в) получали аналогично из 0.92 г (3 ммоль) перхлората 2,6-ди-трет-бутилпиридия. При

обработке использовали 2 %-й водный раствор едкого натра вместо 10 %-го. Продукт перекристаллизовывали из смеси дихлорметана и *n*-гексана. Выход 0.83 г (66 %). Т.разл. 234—235 °С. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.18 (с, 9H, *t*-Bu), 1.22 (с, 9H, *t*-Bu), 1.28 (с, 9H, *t*-Bu), 1.30 (с, 9H, *t*-Bu), 5.91 (с, 1H, ArH), 6.06 (д, $J = 13.5$ Гц, 1H, H-цепи), 6.29 (с, 1H, ArH), 6.91 (с, 1H, ArH), 7.04 (д, $J = 13.5$ Гц, H-цепи), 7.42 (с, 1H, ArH).

Найдено: С 82.43; Н 10.00. $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_2$. Вычислено: С 82.41; Н 10.02.

2,6-Ди-трет-бутил-4-[2-(1-метил-1Н-бензо[с,d]индол-2-илиден)этилиден]циклогекса-2,5-диенон (1е) получали аналогично из 0.81 г (3 ммоль) тетрафторбората 1,2-ди-метилбенз[с,d]индолия. Продукт перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 0.52 г (44 %). Т.разл. 244—245 °С. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.28 (с, 9H, *t*-Bu), 1.32 (с, 9H, *t*-Bu), 3.58 (с, 3H, NMe), 6.66 (д, $J = 13.5$ Гц, 1H, H-цепи), 6.99 (д, $J = 6.3$ Гц, 1H, ArH), 7.30–7.47 (м, 3H, ArH), 7.64–7.77 (м, 2H, ArH), 7.85–7.98 (м, 2H, ArH и H-цепи), 8.42 (д, $J = 6.3$ Гц, 1H, ArH).

Найдено: С 84.41; Н 7.75; N 3.49. $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}$. Вычислено: С 84.59; Н 7.86; N 3.52.

2,6-Ди-трет-бутил-4-[2-(1,3-диэтил-1,3-дигидробензимидазол-2-илиден)этилиден]циклогекса-2,5-диенон (1д) получали аналогично из 0.95 г (3 ммоль) иодида 1,3-диэтил-2-метил-3Н-бензимидазолия. Выход 0.95 г (52 %). Т.разл. 197—199 °С. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.32 (с, 18H, *t*-Bu), 1.42 (т, $J = 7.2$ Гц, 6H, Me), 4.41 (кв, $J = 7.2$ Гц, 4H, NCH_2), 7.00 (д, $J = 15.0$ Гц, 1H, H-цепи), 7.20 (шс, 2H, ArH), 7.34–7.39 (м, 2H, ArH), 7.41 (д, $J = 15.0$ Гц, 1H, H-цепи), 7.69 (м, 2H, ArH).

Найдено: С 83.18; Н 9.07; N 3.50. $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NO}$. Вычислено: С 83.24; Н 9.06; N 3.60.

2,6-Ди-трет-бутил-4-[2-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-2Н-индол-2-илиден)этилиден]циклогекса-2,5-диенон (1е) получали аналогично из 0.90 г (3 ммоль) иодида 1,2,3,3-тетраметил-3Н-индолия. Выход 0.68 г (58 %). Т.разл. 137—139 °С. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.29 (шс, 18H, *t*-Bu), 1.63 (с, 6H, Me), 3.43 (с, 3H, NMe), 6.17 (д, $J = 13.5$ Гц, 1H, H-цепи), 7.02 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H, ArH), 7.10 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H, ArH), 7.22 (шс, 1H, ArH), 7.27 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H, ArH), 7.42 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H, ArH), 7.56 (шс, 1H, ArH), 7.64 (д, $J = 13.5$ Гц, 1H, H-цепи).

Найдено: С 83.18; Н 9.07; N 3.50. С₂₇Н₃₅NO.
Вычислено: С 83.24; Н 9.06; N 3.60.

ВЫВОДЫ. Таким образом, нейтральные мероцианины I поглощают и излучают свет в относительно длинноволновой области, как и соответствующие симметричные цианины, в отличие от несимметричных катионных оксистирилов 3 и иного типа нейтральных донорно-акцепторных структур — оснований цианинов. При регистрации спектров флуоресценции при низких температурах найден четко выраженный колебательный 0' → 0 переход. Анализ спектров показал, что они зависят, как и у цианинов симметричного строения, от природы донорных концевых гетероциклических остатков.

РЕЗЮМЕ. Виконано комплексне спектральне та квантово-хімічне дослідження особливостей електронних переходів, які проявляються в спектрах поглинання і флуоресценції мероціанінів, похідних 2,6-ди-tert-бутил-циклогекса-2,5-дієнона, що містять залишки різної електронодонорності. Показано, що вібронні 0 → 0'-переходи чітко проявляються в низькотемпературних спектрах флуоресценції, тоді як в спектрах поглинання вібронна структура виражена погано. На основі аналізу спектрів та розрахованих енергій електронних переходів встановлено, що спектральний вплив ефективної довжини кінцевих груп у мероціанінів аналогічний і близький до ефектів, що спостерігаються у відповідних симетричних ціанінових барвників.

SUMMARY. The complex spectral and quantum-chemical investigation of features of electron transitions detected in absorption and fluorescence spectra of merocyanines derivatives 2,6-di-tert-butylcyclohexa-2,5-contai-

ning residues of variable basicity. It was shown that the vibronical 0 → 0'-transitions manifested themselves clearly in the low-temperature fluorescence spectra, while the vibronical structure in the absorption spectra was ill-defined. Based on analysis of the spectra and calculated energies of electron transitions, it was found that spectral influence of the effective length of terminal groups in merocyanines is similar and close to effects observed in corresponding symmetrical cyanine dyes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reichardt Ch. Solvent effects in organic chemistry. -Weinheim: Verlag Chemie, 1979.
2. Botrel A., Beuze A., Jaques P., Strub H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1984. -**80**, № 10. -P. 1235—1252.
3. Baraldi I., Momicchioli F., Ponterini G., Vanossi D. // Chem. Phys. -1998. -**238**, № 3. -P. 353—364.
4. Meyers F., Marder S.R., Perry J.W. Introducing to the Nonlinear Optical Properties of Organic Materials. // Chemistry of Advanced Materials. An Overreview. Ch. 6 / Eds. L.V.Interrante, M.J.Hampden-Smith. -New York; -Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH. Inc., 1998. -P. 207—268.
5. Risser S.M., Beratan D.N., Marder S.R. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -**115**, № 17. -P. 7719—7728.
6. Rozenberg A.N., Bogdanov G.N., Shainkman A.K. // Khim. Geterotsicl. Soed. -1972. -**8**, № 8. -P. 1087—1091.
7. Pilipchuk N.V., Kachkovsky G.O., Slominskii Yu.L., Kachkovsky O.D. // Dyes & Pigments. -2006. -**71**, № 1. -P. 1—9.
8. Kachkovski A.D. // Russ. Chem. Rev. -1997. -**66**, № 8. -P. 647—664.
9. Gruda I., Bolduc F. // J. Organ. Chem. -1984. -**49**, № 18. -P. 3300—3305.
10. Tyutulkov N., Fabian J., Mehlhorn A. et al. Polymethine Dyes. Structure and properties. St. Kliment Ohridski University Press Sofia, 1991.
11. Ishchenko A.A. // Russ. Chem. Rev. -1991. -**60**, № 8. -P. 865—880.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Институт физики НАН Украины, Киев

Поступила 27.12.2013