

# КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ЛІНІЙНИХ СПРЯЖЕНИХ СИСТЕМ, ПОГЛИНАЮЧИХ В БЛИЗЬКІЙ ІЧ-ОБЛАСТІ

О. Качковський (Інститут органічної хімії НАНУ),  
Ю. Бернацька (кафедра фіз.-мат. наук НаУКМА)

Симетричні лінійні спряжені системи (ЛСС) 1, що широко використовуються

.....

$$[R-(CH)_m-R]^z, z=0, \pm 1, \pm 2 \quad (1)$$

на практиці для перетворення світлової енергії (барвники, флюорофори і т.п.), є зручними моделями для вивчення залежності електронних властивостей молекул від їх топологічних характеристик: протяжності  $\pi$ -системи (або числа СН-груп  $m$ ) поліметинового ланцюга (ПЛ), ступеня наповненості електронної оболонки, симетрії і природи кінцевих груп (КГ)  $R$ . Властивості молекул з коротким ПЛ досліджені досить детально. Відомо також, що для нескінченно довгих спряжених молекул електронна будова не залежить від парності числа  $m$  метилових груп ( $-CH_3$ ). Однак симетричні молекули 1 із порівняно коротким ланцюгом ( $m = 1-10$ ) з парною і непарною кількістю СН-груп суттєво різняться як хімічними, так і спектроскопічними характеристиками.

Згідно з теорією будови спряжених систем, парні і непарні симетричні ЛСС 1 суттєво відрізняються за електронною заселеністю на атомах та зв'язках, що обумовлено різним розташуванням вузлів граничних МО. Так, полієни симетричні відносно центрального зв'язку, і вузли граничних МО проходять через середини зв'язків — як результат, порядки і довжини зв'язків сильно чергуються за величиною, а заселеності на атомах в основному і збудженому станах вирівняні. В поліметинах, що симетричні відносно центрального атома вуглецю, — навпаки: СС-зв'язки вирівняні, а атомні заселеності сильно чергуються. Відомо також, що в нейтральних полієнах заповнені і вакантні  $\pi$ -рівні утворюють зони, щільність яких залежить від довжини ПЛ; іонам непарних поліметинів із закритою електронною оболонкою властиве більш рівномірне розташування електронних рівнів.

Ця робота присвячена дослідженню особливостей будови ЛСС 1 при порівняно невеликій довжині ПЛ ( $m = 10-40$ ) — коли при лінійній апроксимації характеристик коротких молекул енергія електронних переходів могла б стати порівняною з енергією коливаль-



них переходів. Цікавість до подібних сполук значно зросла у зв'язку з пошуком нових ефективних барвників, поглинаючих в близькій ІЧ-області, та деякими труднощами, що виникають при інтерпретації їх спектрів поглинання.

Розрахунки проведені за допомогою квантово-хімічного пакета HyperChem версії 4.5 в наближенні AM1 для нейтральних полієнів діаміно- та діоксіпохідних, їх двократно заряджених іонних форм та відповідних однократно заряджених поліметинів — все для закритої електронної оболонки. Аналіз отриманих результатів показав:

- у довгих незаряджених полієнів енергетична щілина практично не залежить від кількості метинових груп в ПЛ та не дуже чутлива до природи КГ; перехід до непарних однократно заряджених систем веде до появи в щілині додаткового рівня, до двократно заряджених форм полієна — до появи двох рівнів;
- в нейтральних молекулах полієнів спостерігається рівномірне чергування довгих та коротких СС-зв'язків; в непарних однократно заряджених системах серединні зв'язки вирівняні, а з двох кінців молекули поліметина утворюються структури, подібні до полієнної, причому подовження ПЛ може приводити до порушення симетричної будови молекули (в залежності від електронодонорності КГ) — пара найбільш вирівняних зв'язків зсувається до якогось одного кінця молекули; в двократно заряджених полієнах ділянки із порівняно вирівняними зв'язками з'являються в двох місцях симетрично відносно центрального зв'язку — можна сказати, що двократно заряджений полієн утворений двома поліметинами, розташованими поруч;
- заряди на С-атомах ПЛ нейтральних полієнів однакові вздовж усього ланцюга; в однократно заряджених поліметинах максимальний заряд концентрується на серединних атомах і спадає в напрямках кінців молекул, причому при певному значенні електронодонорності КГ симетрія молекул може порушуватись і максимально заряджені зв'язки зсуваються до одного з кінців молекули; в двократно заряджених полієнах утворюються дві ділянки з максимально зарядженими зв'язками і розташовуються симетрично відносно середини ПЛ молекули, так, ніби з'єднали два поліметина.

Виявлені особливості будови суттєво впливають на енергію найнижчого електронного переходу.