

УДК 541.789.6+547.321

Л.М. Ягупольский, О.И. Чернега, А.Б. Рябицкий, А.А. Герасёв,
А.Д. Качковский, Ю.Л. Ягупольский

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КАРБО- И ДИКАРБО- ТИАЦИАНИНОВ С ПОЛНОСТЬЮ ФТОРИРОВАННОЙ ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПЬЮ

Проведено комплексное — спектральное и квантово-химическое — исследование влияния атомов фтора в полиметиновой цепи на электронное строение и спектральные свойства карбо- и дикарботиацианинов. Установлено, что фторирование хромофора практически не влияет на длины С–С-связей, однако значительно уменьшает электронную плотность на углеродных атомах основного хромофора вследствие сильной поляризации связей С–F, а также приводит к смещению вниз энергетической щели. Анализ спектров поглощения и данных расчетов молекул красителей с полностью фторированной полиметиновой цепью показал, что длинноволновая полоса, отвечающая первому электронному переходу, и полоса анизотропии, соответствующая второму переходу, претерпевают bathochromный сдвиг. Спектральный эффект увеличивается при удлинении хромофора – при переходе от карбоцианинов к дикарбоцианинам.

ВВЕДЕНИЕ. Цианиновые красители известны уже больше столетия, однако их исследование неизменно продолжается из-за постоянно расширяющейся области применения [1–3]. Кроме традиционного использования цианинов, как и других типов полиметиновых красителей, в качестве сенсibilizаторов, флуоресцентных сенсоров и меток [1, 4], в последнее время они находят применение в нелинейной оптике, базирующейся на переходах в высшие возбужденные состояния [1, 3]. Это стимулирует дальнейшее расширение исследований этого типа линейных сопряженных соединений как спектральными, так и квантово-химическими методами. В типичных спектрах поглощения цианиновых красителей наблюдается высокоинтенсивная (с экстинкцией до $250000\text{--}300000\text{ M}^{-1}$) и сравнительно узкая (30–50 нм) полоса, соответствующая переходу $S_0 \rightarrow S_1$, которая может смещаться от УФ до ближней ИК-области при последовательном удлинении полиметиновой цепи и/или введении концевых групп, содержащих собственную разветвленную π -систему. Поглощения в высшие состояния $S_0 \rightarrow S_n$, как правило, менее интенсивны в обычном одноэлектронном поглощении, хотя могут оказаться интенсивными в спектрах двухфотонного поглощения или поглощения из возбужденного состояния [6–8]. Иной путь влияния на спектры одно- и двухфотонного поглощения и другие свойства полиметиновых красителей заключается в модификации строения по-

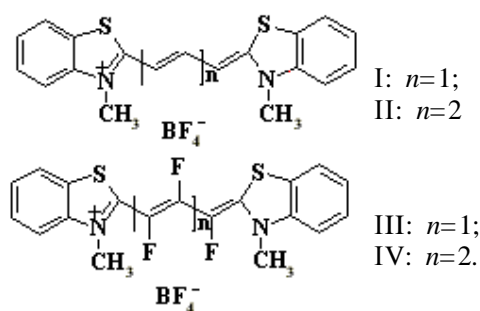
лиметиновой цепи — циклизация ее части, введение мостиковых группировок.

В ряду вариаций изменения структуры полиметиновой цепи особое место занимают исследования влияния атомов фтора на спектральные свойства красителей. В ряде работ [9, 10], посвященных спектральным исследованиям фторзамещенных в цепи цианиновых красителей, было показано, что атом фтора, несмотря на его высокую электроотрицательность, проявляет себя как сильный электронодонорный заместитель и сдвигает максимум полосы поглощения согласно правилу Ферстера–Дьюара–Нотта [11–13]: в длинноволновую область — в нечетных положениях цепи и в коротковолновую область — в четных положениях. Влияние нескольких атомов фтора, одновременно введенных в хромофор ряда карбоцианинов, а также в хромофор тиадикарбоцианинов, было детально исследовано с помощью расчетов методом ППП [14], и показано хорошее соответствие рассчитанных длин волн первого электронного перехода с положением максимума длинноволновой полосы в спектрах поглощения этих красителей. В то же время дифторвиниленовый сдвиг при переходе от карбоцианина к дикарбоцианину с полностью фторированными полиметиновыми цепями был оценен ранее, на основании расчетных данных, и подтвержден только в 2010 г. [15, 16]. Следует подчеркнуть, что влияние атомов фтора в цепи на высшие электронные переходы ранее исследовано не было.

© Л.М.Ягупольский, О.И.Чернега, А.Б.Рябицкий, А.А.Герасёв, А.Д.Качковский, Ю.Л.Ягупольский, 2011

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В развитие исследований фторированных цианиновых красителей настоящая работа посвящена анализу влияния атомов фтора в цепи сопряжения на электронное строение тиакарбо- и тиадикарбоцианинов, равновесную молекулярную геометрию, а также на электронные переходы как в первое, так и последующие возбужденные состояния.

В качестве объектов были выбраны карбо- и дикарботиацианины I, II и их соответствующие аналоги III, IV с полностью фторированной полиметиновой цепью:



Синтез красителей III, IV описан ранее [16]. В качестве противоиона использован анион BF_4^- .

Спектры поглощения, флуоресценции и анизотропии возбуждения флуоресценции были измерены на спектрофлуориметре CM 2203 (Солар, Беларусь) в этиленгликоле при концентрациях порядка $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Анизотропия возбуждения флуоресценции измерялась на длине волны излучения около максимума флуоресценции при фиксированной поляризации и рассчитывалась по формуле:

$$r(\lambda) = \frac{I_{\parallel}(\lambda) - G \cdot I_{\perp}(\lambda)}{I_{\parallel}(\lambda) + G \cdot 2I_{\perp}(\lambda)},$$

где интенсивность флуоресценции записывалась как функция длины волны возбуждения при параллельной ($I_{\parallel}(\lambda)$) и при перпендикулярной ($I_{\perp}(\lambda)$) поляризации возбуждения по отношению к поляризации испускаемого света. G -фактор выражает отношение чувствительности детектирующей системы к перпендикулярно и параллельно поляризованному свету.

Спектры ^{13}C ЯМР были измерены на спектрометре Varian GEMINI 2000 с частотой на ядрах ^{13}C 100.61 МГц, ширина спектрального окна составляла 30000 Гц, количество точек 128000. Тетраметилсилан был использован в качестве внутреннего стандарта. Квантово-химические расчеты были произведены с помощью программных пакетов GAUSSIAN03 [17] и HyperChem [18]. Оптимизация молекулярной геометрии, распределение зарядовой плотности, энергии уровней были определены с применением метода B3LYP и базисного набора 6-31G(d,p), электронные переходы — полуэмпирическим методом AM1.

Оптимизированные длины углерод–углеродных связей в полиметиновой цепи всех четырех красителей приведены на рис. 1, а, б.

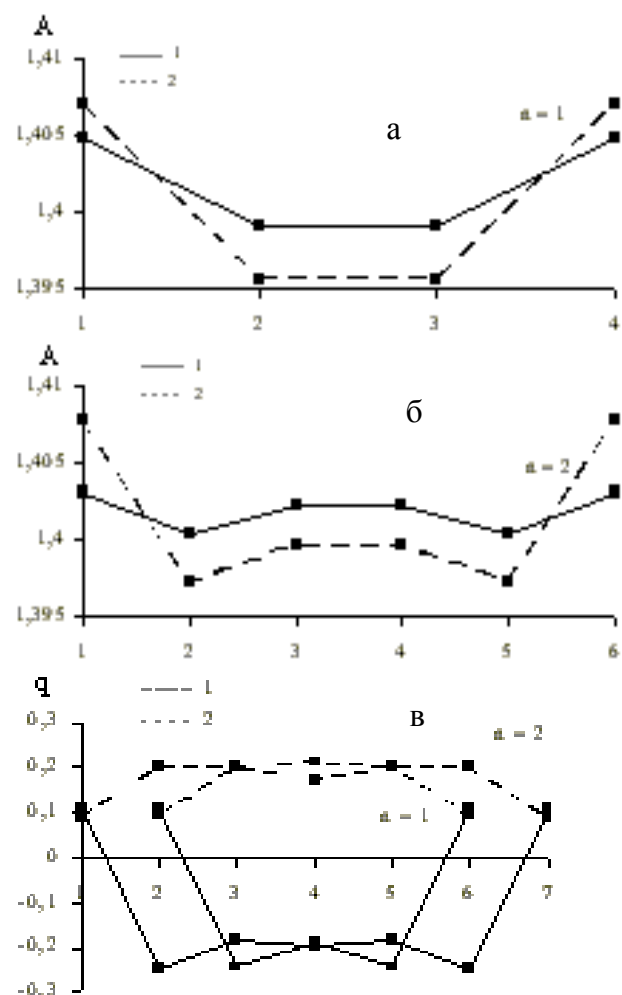


Рис. 1. Длины связей карботиацианинов (а), дикарботиацианинов (б) и заряды (в) на атомах углерода в хромофоре красителей I, II (1) и III, IV (2).

Как видно, расчеты незамещенных карботианинов I и II дают типичное для полиметиновых красителей выравнивание длин связей, причем при удлинении хромофора степень выравнивания увеличивается. При переходе к красителям с полностью фторированной полиметиновой цепью выравнивание связей качественно сохраняется, однако дли-

ны центральных связей несколько уменьшаются (на величину около 0.01 \AA), в то время как длины крайних связей приблизительно на такую же величину возрастают — как в карбоцианинах, так и в дикарбоцианинах. Согласно расчетам, длины связи С–С лежат в пределах $1.375\text{—}1.395 \text{ \AA}$. Столь небольшое влияние атомов фтора на длины С–С связей, например, при переходе от тиакарбоцианина I к его трифторпроизводному III, полученное при оптимизации молекулярной геометрии, было ранее подтверждено экспериментально — с помощью рентгеноструктурного анализа [15]. Так, длины связей в цепи соединения III равны: $1.399, 1.384, 1.378, 1.411 \text{ \AA}$ и практически близки к таковым в красителе I с незамещенной цепью: $1.391, 1.383, 1.384, 1.393 \text{ \AA}$. Следует отметить, что практически к такому же выравниванию длин связей в полиметиновой цепи приводит оптимизация молекулярной геометрии и полуэмпирическим методом AM1 и неэмпирическим методом.

В отличие от молекулярной геометрии зарядовое распределение в хромофоре на атомах углерода полиметиновой цепи оказывается более чувствительным к введению сильно электроотрицательных атомов фтора. Как известно [6—8], величина электронной плотности на соседних атомах углерода в полиметиновой цепи цианиновых красителей значительно чередуется — характерное свойство этого типа линейных сопряженных соединений, принципиально отличающее их от другого типа сопряженных систем — полиенов, с выровненным распределением электронной плотности на атомах. На рис. 1, в представлены вычисленные заряды на атомах полиметинового хромофора (атомов в открытой цепи и атомов углерода бензтиазольных концевых остатков, связанных с цепью) исследуемых красителей I—IV. Видно, что расчеты предсказывают значительную степень чередования зарядов, как в хромофоре незамещенных цианинов I, II, так и их фторированных аналогов. Хотя все же в тиакарбоцианине распределение электронной плотности выравнивается, однако удлинение хромофора (переход к красителю IV) ведет к увеличению амплитуды чередования зарядов на соседних атомах, так что она практически достигает тех же величин, что и в незамещенном дикарбоцианине II. Но главное отличие в зарядовом распределении между фторзамещенными и нефторированными цианиновыми красителями, соответственно — III, IV и I, II — заключается, прежде всего, в самой величине зарядов на атомах. Силь-

ная поляризация связей С–F ведет к значительно уменьшению электронной плотности на атомах углерода, связанных с электроотрицательными атомами фтора, в отличие от атомов, входящих в концевые гетероциклы, на которых величины зарядов, как видно из рис. 1, в, практически не меняются при переходе к цианинам с полностью фторированной полиметиновой цепью.

Значительное перераспределение зарядовой плотности на атомах углерода в открытой полиметиновой цепи в триметинцианине при введении атомов фтора подтверждается экспериментально с помощью спектроскопии ^{13}C ЯМР. Вследствие значительного электроакцепторного влияния атомов фтора положения углеродных химических сдвигов смещены в слабое поле, как показано на рис. 2. Для атомов во втором положении полиметиновой цепи разность химических сдвигов ^{13}C составляет более 30 м.д.

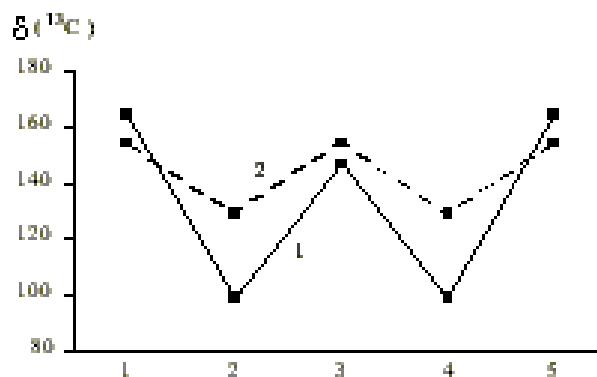


Рис. 2. Химические сдвиги $\delta(^{13}\text{C})$ атомов углерода полиметиновой цепи соединений I (1) и II (2).

Сигналы узловых атомов углерода в незамещенных цианинах обычно имеют значения химического сдвига более 160 м.д., находясь, таким образом, в самом слабом поле вследствие сильного акцепторного влияния атомов азота. В случае фторированного триметинового красителя сдвиги узловых углеродов, в отличие от сдвигов фторзамещенных атомов углерода, смещаются в сильное поле почти на 10 м.д. Такое явление также связано с перераспределением электронной плотности и изменением альтернирования химических сдвигов из-за электроакцепторных свойств атомов фтора.

Столь значительная поляризация связей С–F и обеднение электронами хромофора в красителях, содержащих фторированную полиметиновую цепь, должно сказываться также на положении π -элек-

тронных уровней. На рис. 3 представлены вычисленные энергии и форма граничных и близких к ним молекулярных орбиталей, переходы между которыми ответственны за поглощение в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Неполно-

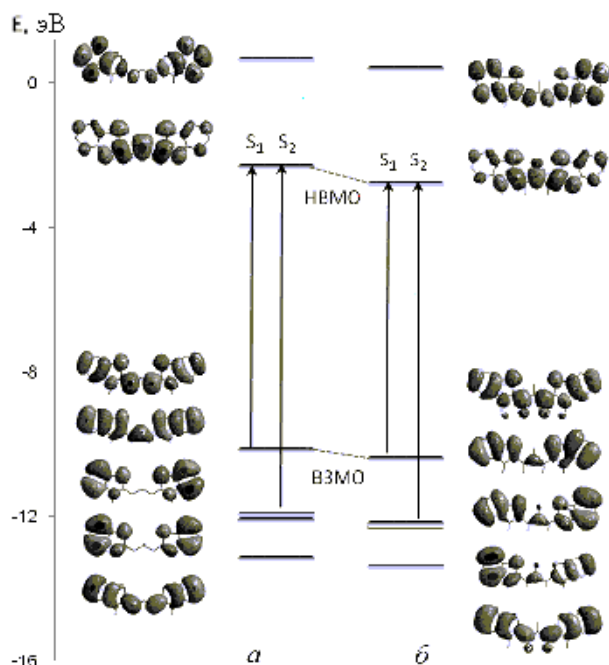


Рис. 3. Молекулярные орбитали и электронные переходы в красителях I (а) и III (б).

ленные электронные пары (НЭП) атомов фтора должны участвовать только в заполненных π -орбиталях, причем степень сопряжения зависит от расстояния между уровнем НЭП и уровнями основного хромофора. Как видно из рис. 3, б, участие атомов фтора в α - и α' -положениях цепи в делокализации антисимметричной верхней занятой МО (ВЗМО) карбоцианина III сравнительно невелико; атом фтора в мезо-положении участия в сопряжении не принимает из-за узла ВЗМО на центральном атоме углерода. Атомы фтора в этих же положениях дают вклад также в антисимметричную делокализованную ВЗМО-4. Из сравнения МО красителей I и III видно, что НЭП атома фтора в мезо-положении участвует только в орбиталях ВЗМО-2 и ВЗМО-3, которые в незамещенном цианине I образуют локальные орбитали, тем самым, благоприятствуя делокализации этих МО на полиметиновую цепь вследствие значительной поляризации связи C-F. По-видимому, эта же поляризация приводит к тому, что атом фтора при-

нимает участие в делокализации вакантной орбитали — симметричной нижней вакантной МО (НВМО), хотя коэффициент вклада, как можно видеть из рис. 3, б, незначителен.

Сравнение рис. 3, а и б показывает, что дефицит электронной плотности на атомах углерода в цепи у красителей с полностью фторированной цепью обуславливает смещение энергетической щели вниз: нижний вакантный уровень смещается на 0.46 эВ; верхний занятый — на 0.23 эВ. Смещение претерпевают даже уровни, соответствующие локальным МО (ВЗМО-2 и ВЗМО-3), — на 0.27 эВ.

Точно такое же изменение вида МО и положения уровней происходит и в красителях с более длинной цепью. НЭП атомов фтора в α -, α' - и γ -положениях дикарбоцианина IV участвуют в симметричной ВЗМО, а НЭП атомов фтора в β - и β' -положениях — в антисимметричных НВМО и ВЗМО-1. Удлинение хромофора при переходе от карбоцианинов к дикарбоцианинам и, соответственно, увеличение общего числа атомов фтора в хромофоре сопровождается также увеличением смещения энергетической щели, причем нижний вакантный уровень смещается вниз на 0.59 эВ; верхний занятый — на 0.43 эВ. Неодинаковое смещение граничных уровней ведет к изменению величины энергетической щели при введении заместителей в полиметиновую цепь. Общий эффект трех атомов фтора в карбоцианине III — уменьшение щели на 0.13 эВ; эффект пяти атомов фтора в дикарбоцианине IV — на 0.16 эВ.

Чувствительность величины энергетической щели и положений отдельных вакантных и заполненных уровней к введению заместителей в полиметиновую цепь экспериментально должна проявляться в изменении положения длинноволновой полосы поглощения, а также изменении энергий высших переходов. При этом необходимо принимать во внимание также изменение формы МО (их локализации, определяющейся коэффициентами соответствующих орбиталей), ведущей к изменению кулоновского и резонансного взаимодействия между орбиталями, участвующими в электронном переходе, то есть изменению интегралов J_{ij} и K_{ij} в формуле (1) для вычисления энергий переходов между i -ой и j -ой МО; а также изменение вклада возбужденных конфигураций $|\Phi_{i \rightarrow j}\rangle$ при разложении функции возбужденного состояния $|S_p\rangle$ (2) в методе конфигурационного взаимодействия:

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = \epsilon_j - \epsilon_i + 2K_{ij} - J_{ij}; \quad (1)$$

$$|S_p\rangle = \sum T_{p,i \rightarrow j} |\Phi_{i \rightarrow j}\rangle, \quad (2)$$

где $T_{p,i \rightarrow j}$ — коэффициенты разложения.

Рассчитанные характеристики нескольких нижних электронных переходов, полученные методом AM1 (с использованием 20 однократно возбужденных МО), приведены в таблице. Там же представлены спектральные данные.

Вычисленные и экспериментальные длины волн (λ), силы осцилляторов (f) электронных переходов соединений I—IV

Соединение	Переход	AM1				Эксперимент		
		λ , нм	f	V , нм	$\Delta\lambda$, нм	λ , нм	V , нм	$\Delta\lambda$, нм
I	$S_0 \rightarrow S_1$	557	1.122			555		
	$S_0 \rightarrow S_2$	307	0.322			340		
II	$S_0 \rightarrow S_1$	645	1.545	88		658	103	
	$S_0 \rightarrow S_2$	345	0.105	38		380	40	
III	$S_0 \rightarrow S_1$	630	1.038		73	578		23
	$S_0 \rightarrow S_2$	328	0.100		21	350		10
IV	$S_0 \rightarrow S_1$	726	1.357	96	81	692	114	34
	$S_0 \rightarrow S_2$	372	0.194	44	27	395	45	15

Примечание. $V = \lambda(n=2) - \lambda(n=1)$ — виниленовый сдвиг; $\Delta\lambda = \lambda(\text{III}) - \lambda(\text{I})$ и $\Delta\lambda = \lambda(\text{IV}) - \lambda(\text{II})$ — эффект введения атомов фтора.

Вид спектральных полос представлен на рис. 4. Максимумы длинноволновой полосы однофотонного спектра поглощения соответствуют первому электронному переходу $S_0 \rightarrow S_1$. Расчеты предсказывают сравнительно небольшую силу осцил-

лятора f_2 для второго перехода $S_0 \rightarrow S_2$. Поэтому в однофотонном спектре, как видно из рис. 4, он не проявляется из-за низкой интенсивности. Однако его удается зарегистрировать с помощью спектров анизотропии возбуждения флуоресценции либо из спектров двухфотонного поглощения [19]. Спектры анизотропии фторированных красителей III, IV (равно как и спектры флуоресценции) представлены на рис. 4, а положения минимумов, соответствующие перпендикулярным переходам $S_0 \rightarrow S_2$, приведены в таблице; там же даны положения первых минимумов анизотропии возбуждения флуоресценции незамещенных в цепи цианинов I и II [3].

Как видно из рис. 4, для обоих красителей сохраняется закон симметрии спектров флуоресценции и поглощения, что свидетельствует о стабильности возбужденных состояний.

Сравнение вычисленных и экспериментальных данных из таблицы показывает, что расчеты незамещенных красителей недооценивают длину волны второго перехода, а также величину виниленового сдвига длинноволновой полосы — смещения максимума при удлинении полиметиновой цепи на одну виниленовую группу. В результате квантово-химические расчеты переоценивают эффекты влияния атомов фтора на электронные переходы. Тем не менее они корректно предсказывают природу первых двух переходов и, тем самым, позволяют надежно интерпретировать спектры поглощения и анизотропии возбуждения флуоресценции: приведенные в таблице экспериментальные данные соответствуют переходам $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$.

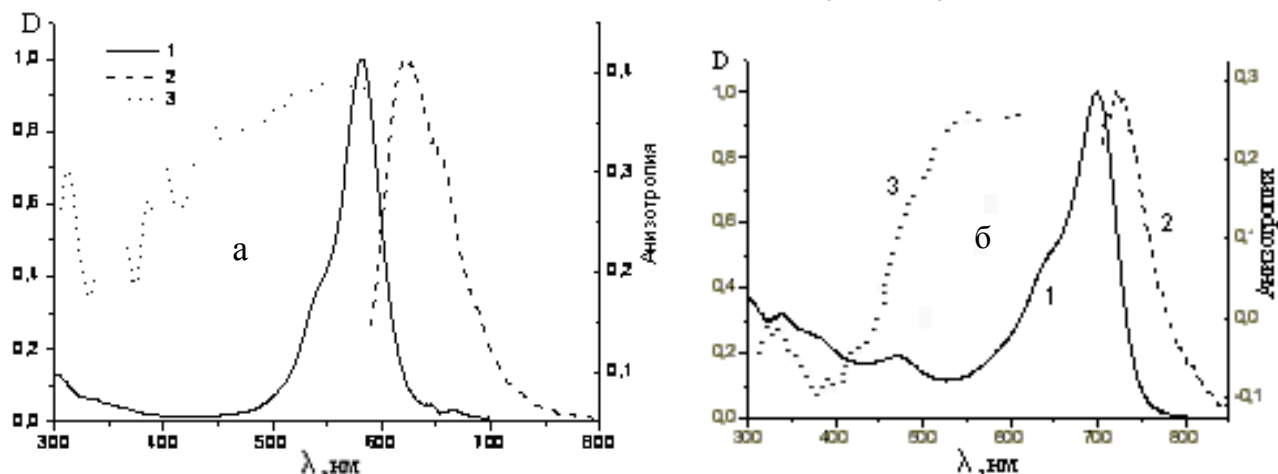


Рис. 4. Нормализованные спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и анизотропии возбуждения флуоресценции (3) красителей III (а) и IV (б).

ВЫВОДЫ. На основе спектральных данных, а также результатов квантово-химических расчетов можно заключить следующее. Переход к полностью фторированной полиметиновой цепочке в тиацианиновых красителях сопровождается батохромными сдвигами как первого перехода (длинноволновой полосы поглощения), так и второго перехода (минимума кривой анизотропии возбуждения флуоресценции); причем спектральный эффект увеличивается при удлинении хромофора от карбоцианинов I, III (23 и 10 нм) к соответствующим дикарбоцианинам II, IV (34 и 15 нм). Введение атомов фтора ведет к увеличению винилового сдвига от 103 к 114 нм для первого электронного перехода и от 40 до 45 нм для второго.

Кроме того, в красителях III, IV с фторированной цепью увеличивается расстояние между положениями максимума длинноволновой полосы поглощения и минимума в спектре анизотропии: $\Delta\lambda_{1,2} = \lambda_1 - \lambda_2$. Как известно, в типичных цианиновых красителях первые два электронных перехода являются расщепленными донорными переходами с донорного азотсодержащего концевой гетероцикла, образующего расщепленные ВЗМО и ВЗМО-1, на нижний вакантный уровень акцепторной полиметиновой цепи. Величина расщепления зависит от величины взаимодействия исходных донорных орбиталей [3]. Из таблицы следует, что величина $\Delta\lambda_{1,2}$ увеличивается при переходе от карбоцианинов к дикарбоцианинам: от 215 до 278 нм для пары винилогов I, II и от 228 до 297 нм для пары винилогов III, IV (экспериментальные данные). С другой стороны, для пары красителей с одинаковой длиной цепи величина расщепления $\Delta\lambda_{1,2}$ выше для цианинов с фторированной цепью. Можно предположить, что такой эффект обусловлен оттяжкой электронной плотности на атомы фтора, а вследствие этого — с донорных групп на цепочку, так что растет вклад атомов цепочки в квазидонорные МО и тем самым увеличивает их взаимодействие и, соответственно, расщепление как ВЗМО и ВЗМО-1, так и переходов с них на НВМО.

Таким образом, фторирование полиметиновой цепи практически не влияет на длины C–C связей, однако сильно уменьшает электронную плотность на атомах основного хромофора вследствие сильной поляризации связей C–F; в спектрах поглощения длинноволновая полоса, отвечающая первому электронному переходу, и полоса анизотропии, соответствующая второму переходу, пре-

терпевают батохромный сдвиг, причем спектральный эффект увеличивается при удлинении хромофора — при переходе от карбоцианинов к дикарбоцианинам.

РЕЗЮМЕ. Проведено комплексні — спектральні та квантово-хімічні — дослідження впливу атомів фтору в поліметиновому ланцюзі на електронну будову та спектральні властивості карбо- і дикарботіацианінів. Встановлено, що фторування хромофору практично не впливає на довжини C–C зв'язків, однак сильно зменшує електронну густину на атомах основного хромофору внаслідок сильної поляризації зв'язків C–F, а також приводить до зміщення вниз енергетичної щільності. Аналіз спектрів поглинання і даних розрахунків молекул барвників з повністю фторованим поліметиновим ланцюгом показав, що для довгохвильового максимуму поглинання, який відповідає першому електронному переходу, та смуги анизотропії, що відповідає другому переходу, спостерігається батохромний зсув. Спектральний ефект збільшується при подовженні хромофору — при переході від карботіацианінів до дикарботіацианінів.

SUMMARY. An integrated spectral and quantum-chemical study of the influence of fluorine atoms in polymethine chain on the electronic structure and spectral properties of carbo- and dicarbothiacyanine has been carried out. It has been found that fluorination of chromophore does not affect to the length of C–C bonds virtually, however it greatly decreases the electronic density on the atoms of the main chromophore owing to the strong polarization of C–F bonds and also leads to the downward bias of the energy gap. Analysis of absorption spectra and calculation data for dyes molecules with completely fluorinated polymethine chain have shown that long-wave band of the first electron transition and anisotropy band of the second transition undergo a bathochrome shift. It has been found that spectral effect increases upon transition from the carbothiacyanine to dicarbothiacyanine.

1. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K. et al. // Chem. Rev. -2000. -100, № 6. -P. 1973—2011.
2. Кулинич А.В., Ищенко А.А. // Успехи химии. -2009. -78, № 2. -С. 151—175.
3. Przhonska O.V., Webster S., Padilha L.A. et al. // Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I, Springer Ser. Fluorescence. -Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. -P. 105—148.
4. James T.H. The Theory of the Photographic Process (The 4th Ed.). -New York: Mac Millan, 1977.
5. Туутульков Н., Фабіан Дж., Мейльhorn А. et al. Polymethine Dyes. Structure and Properties. -Sofia: St. Kliment Ohridski University Press, 1991.
6. Ищенко А.А. // Успехи химии. -1991.-60, № 8. -С. 1708—1743.
7. Качковский А.Д. // Там же. -1997. -66, № 8. -С. 715—734.

8. Meyers F., Marder S.R., Perry J.W. Introduction to the Nonlinear Optical Properties of Organic Materials. In Chemistry of Advanced Materials: An Overview / Eds. L.V. Interrante, M.J. Hampden-Smith. -Ch. 6. -New York: Wiley-VCH Inc., 1998. -P. 207—268.
9. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Гандельсман Л.З. // Успехи химии. -1983. -**52**, № 10. -С. 1732—1759.
10. Дядюша Г.Г., Ушомирский М.Н. // Журн. структур. химии. -1987. -**28**, № 2. -С. 17—26.
11. Knott E.B. // J. Chem. Soc. -1951. -II. -P. 1024—1028.
12. Dewar M.J.S. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -**74**, № 5. -P. 3350—3356.
13. Forster T. // Z. Phys. Chem. -1940. -**48**. -P. 12—31.
14. Ильченко А.Я., Ягупольский Л.М. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 2. -С. 114—116.
15. Yagupolskii L.M., Kondratenko N.V., Chernega O.I. et al. // Dyes and Pigments. -2008. -**79**, № 3. -P. 242—246.
16. Yagupolskii L.M., Chernega O.I., Kondratenko N.V. et al. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 165—171.
17. GAUSSIAN03; Revision E.01, Frisch M.J., G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. -Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2004.
18. www.hyper.com
19. Lacowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. -New York: Plenum, 1983.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 16.12.2010

УДК 543.632.518

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ α -КЕТОГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Изучены электрические свойства и протонодонорная способность α -кетоглутаровой кислоты. Обезвоженная кислота в интервале температур 20—105 °С является полупроводником с электронной электропроводностью. Энергия термической генерации электронно-дырочных пар равна 4.1 эВ. У твердой гидратированной кислоты преобладает ионная электропроводность. Энергия генерации протонов проводимости близка к 1.0 эВ. Протонодонорная способность более кислого карбоксила кислоты практически совпадает с таковой лимонной и яблочной кислот. Протонодонорная способность менее кислого карбоксила несколько ниже протонодонорной способности карбоксила уксусной кислоты. Сопоставлены протонодонорные способности α -кетоглутаровой и глутаровой кислот.

ВВЕДЕНИЕ. α -Кетоглутаровая кислота (I) наряду с изученными нами ранее лимонной и яблочной кислотами [1, 2] участвует в живых организмах в цикле Кребса. Она широко используется в фармакологии, пищевой промышленности, парфюмерии, технике. Большая практическая важность кислоты инициировала ее обстоятельные исследования во множестве работ. Несмотря на это до настоящего времени не изучены способность твердой кислоты проводить электрический ток и почти не исследована ее протонодонорная способ-

ность. Оба свойства играют крайне важную роль в функционировании организмов животных и растений [3]. В данной работе указанные недоработки частично восполнены: исследованы удельная электропроводность (κ) твердой кислоты на постоянном токе, ее диэлектрическая проницаемость (ϵ) на частоте 1 кГц и комплексообразование с несколькими распространенными протон-акцепторами.



© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, 2011