

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАРЯДОВИХ ХВИЛЬ У ХРОМОФОРІ
КАТІОННИХ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ
ЗА ДОПОМОГОЮ ¹³C ЯМР СПЕКТРОСКОПІЇ

О.Б. РЯБИЦЬКИЙ,¹ А.В. СТАНОВА,² В.М. ЯЩУК,²
Ю.Л. СЛОМІНСЬКИЙ,¹ А.Л. СМІРНОВА,¹ О.Д. КАЧКОВСЬКИЙ¹

¹Інститут органічної хімії НАН України
(Вул. Мурманська, 5, Київ 03660)

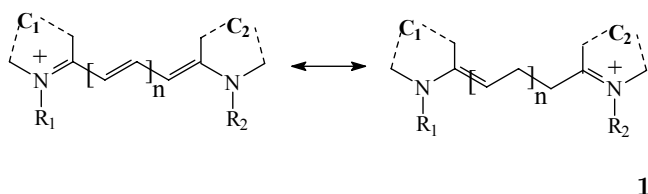
²Київський національний університет ім. Т. Шевченка
(Просп. Глушкова, 2, Київ 03022)

УДК 537.635, 539.193
© 2011

На основі даних квантово-хімічних розрахунків та спектрів ЯМР (¹³C) досліджено розподіл електронної густини для серії симетричних та несиметричних катіонних ціанінових барвників. Показано, що розраховані заряди на атомах добре узгоджуються з експериментальними значеннями хімічних зсувів. Знайдено значне хвилеподібне альтернування електронної густини вздовж хромофора. Показано, що загальний розподіл електронної густини є суперпозицією автолокализованого заряду та двох зарядових хвиль, генерованих донорними кінцевими групами.

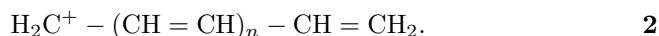
1. Вступ

Ціаніни, як представники більш широкого класу поліметинових барвників, добре відомі понад півтора століття (з 1856 р.), але продовжують знаходити застосування завдяки своїй унікальній здатності перетворювати світлову енергію (див., наприклад, огляди [1–4] та цитовану там літературу). Основний хромофор катіона ціанінового барвника складає протяжний поліметиновий ланцюг, обмежений двома атомами азоту:



Згідно із сучасними уявленнями, атоми вуглецю в спряженій системі знаходяться в *sp*²-гібридному ста-

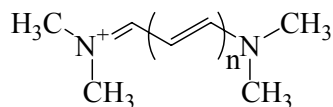
ні, а 2*p*_z-електрони утворюють спільну колективну π-електронну систему. Загальний позитивний заряд, як встановлено в роботах [5–7], не делокалізований рівномірно вздовж всього хромофора, а автолокалізується у вигляді солітоноподібної хвилі альтернуючих часткових позитивних та негативних зарядів; розрахунки показали, що довжина хвилі в незаміщених поліметин-катіонах **2** складає приблизно 15–17 атомів/зв'язків і не залежить від довжини спряженої системи:



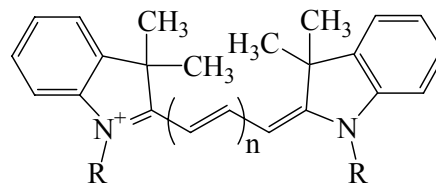
Одночасно із зарядовою хвилею, в π-системі катіона **2** генерується хвиля довжин зв'язків, або топологічний (чи геометричний) солітон чи кінк. Розрахунки показують, що в центрі солітонної хвилі довжини зв'язків практично вирівняні, а на її краях – максимально чергуються [5–7].

Введення кінцевих груп може приводити до значної деформації зарядової хвилі, а також її локалізації, особливо при подовженні спряженої системи. Зокрема, було показано, що при певному критичному числі вініленових груп, *n* (в молекулі **1**), центри зарядової та топологічної хвиль зміщуються до одного з кінців хромофора [5–9]. Таке переміщення зарядової хвилі, наприклад, в катіонах поліметинових барвників може приводити до порушення симетрії електронної будови, що експериментально проявляється в різкій зміні спектральної смуги в спектрах ІЧ барвників [10, 11].

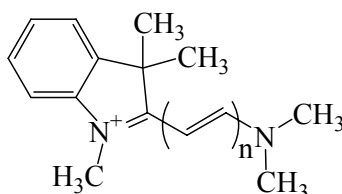
Перехід від симетричних барвників (**1**, C₁ = C₂) до ціанінів несиметричної хімічної будови (**1**, C₁ ≠ C₂)



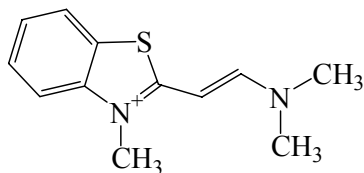
3, $n = 1, 2$



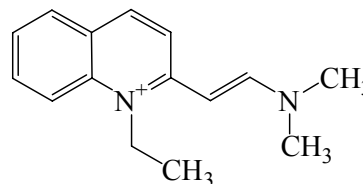
4, $R = \text{CH}_3; n = 1$
 $R = \text{CH}_2\text{CH}_3; n = 2$



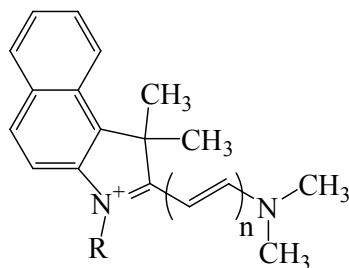
5, $n = 1, 2, 3$



6



7



8 $R = \text{CH}_2\text{CH}_3; n = 1$
 $R = \text{CH}_3; n = 3$

викликає значну зміну як зарядового розподілу, так і спектральних властивостей [1–3, 12–14]. Для кількісної оцінки ступеня асиметрії традиційно використовується девіація максимуму поглинання, яка обчислюється згідно з формулою: $D = (\lambda_1 - \lambda_2)/2 - \lambda_{as}$, де λ_{as} – максимум смуги поглинання несиметричного барвника, а λ_1 і λ_2 – максимуми смуг відповідних материнських симетричних барвників [15]. Для типових несиметричних ціанінів $D > 0$, тобто смуга поглинання несиметричного барвника зсувається в область коротких хвиль, порівняно з середньоарифметичним з суми материнських барвників. Вважа-

лось, що даний спектральний факт зумовлений виникненням альтернування довжин зв'язків вздовж хромофора, якщо кінцеві групи хімічно не еквівалентні [12–14]. Логічно припустити, що асиметрія хімічної будови ціанінів **1** повинна приводити також до зсуву зарядової та топологічної хвиль від центра поліетинового ланцюга, який повинен залежати від різниці донорної сили обох кінцевих груп. Експериментально таке порушення розподілу електронної густини в хромофорі несиметричних ціанінових барвників може бути встановлено за допомогою спектрів ЯМР.

Експериментальні значення хімічних зсувів δ в поліметиновому ланцюжку досліджуваних барвників

№ <i>n</i>	Експериментальні значення хімічних зсувів δ , м.д.										
	3		4		5			6	7	8	
	1	2	1	2	1	2	3	1	1	1	3
				172,24			169,6				171
		161,53	173,99	102,76		172,474	99,61				99,22
	162,35	102,73	102,35	153,28	176,73	98,434	150,99	168,53	155,02	177,3	150
	89,81	161,67	149,2	125,21	86,58	156,055	121,7	84,9	88,15	85,35	121,28
	162,35	102,73	102,35	153,28	157,96	106,921	160,33	156,89	157,31	157,5	159,6
		161,53	173,99	102,76		163,199	108,73				108
				172,24			162,25				162,45

2. Основна частина

В даній статті представлено результати паралельного квантово-хімічного та спектрального (^{13}C ЯМР) дослідження залежності розподілу заряду в несиметричних та відповідних симетричних ціанінах від довжини хромофора (зміна числа вініленових груп n) та природи кінцевих груп.

Як найпростіші об'єкти було використано по два вінілоги симетричних стрептоціанінів **3** та індоціанінів **4**, і три вінілоги відповідно несиметричних геміціанінів **5**, які є комбінацією барвників **3** та **4**. Вплив різниці донорних сил вивчався на прикладі несиметричних ціанінів, які можна трактувати як гетероаналоги індогеміціаніна **5** при $n = 1$. Інший шлях зміни донорної сили індоленінового залишку полягає в приєднанні додаткового бензольного циклу: вінілогічний ряд несиметричних ціанінів **8**.

Синтез сполук описано в роботах [12, 15]. Спектри ЯМР було виміряно на спектрометрі Varian Gemini 2000 з частотами 400,07 (^1H) і 100,61 (^{13}C) МГц. Для всіх одновимірних та двовимірних експериментів було використано розчини в 0,7 мл DMSO- d_6 при температурі 293 К. Тетраметилсілан було використано як стандарт для калібрування δ шкали. Одиничні ^1H і ^{13}C спектри ЯМР (з декаплінгом і без нього) було отримано використовуючи стандартну дво-хімпульсну послідовність з спектральною шириною 8 кГц і 30 кГц, та 64000 і 128000 точок даних відповідно. Спектри ^1H - ^1H COSY [16] було отримано в часовій матриці даних розмірністю 2048 (F2) на 512 (F1). Спектри NOESY [16] було отримано, коли необхідно, з тими самими параметрами, що і спектри COSY. Часи змішування були попередньо визначені з T_1 -вимірювань для кожного зразка, використовуючи загальноприйнятий метод інверсії-відновлення. Для визначення ^1H - ^{13}C зв'язку було використано гетероядерну кореляцію хімічного зсуву (HETCOR) з часовою матрицею розміром 2048 (F2) \times 256 (F1) та

частотною матрицею розміром 2048 (F2) \times 1024 (F1) після заповнення нулями. Середнє значення константи через один зв'язок J_{CH} було взято 140 Гц. Метод HETCOR для визначення кореляції на великих відстанях мав дуже схожі параметри, а середнє значення константи через кілька зв'язків було встановлено 8 Гц.

Квантово-хімічні розрахунки було виконано з використанням пакета Gaussian03. Оптимізацію геометрії проведено методом DFT B3LYP (6-31+G*). Заряди на атомах обчислені з використанням натуральних орбіталей (NBO). Хімічні зсуви сигналів ^{13}C розраховані в рамках методу GIAO [16].

Знайдені експериментальні хімічні зсуви вуглецевих (^{13}C) спектрів ЯМР зібрано в таблиці. В цій статті будемо аналізувати заряди (і хімічні зсуви тільки для атомів вуглецю, що входять в систему спряження. Їх можна розбити на дві групи: 1) атоми в кінцевих групах; 2) атоми в поліметиновому ланцюзі. Так, наприклад, сигнали в положеннях 8–11 (бензольне кільце) в барвниках **4**, **5**, **6–8** лежать практично в одній і тій же області, від 109 до 123 м.д., за винятком хіногеміціаніна **7**, в якого сигнали дещо зміщені. Протони у відповідних положеннях можуть трактуватися як ароматичні (≈ 7 –7,5 м.д.). Внаслідок поляризації під впливом атома азоту, сигнали решти атомів бензольного кільця в барвниках **4–8** зсунуті, як правило, в область слабого поля. На противагу, сигнали атомів вуглецю δ_{μ} (^{13}C) в хромофорі, так званому ланцюзі Куна, який завершується атомами азоту, значно зміщені, порівняно з ароматичними атомами: в бік слабого поля – для атомів в парних положеннях, і навпаки, в бік сильного поля – для атомів в непарних положеннях, що є типовим для хромофора як катіонних, так й аніонних поліметинових барвників [17–22]. Даний ефект зумовлений значним альтернуванням електронної густини в іонах лінійних спряжених систем. З таблиці видно, що величини хімічних зсувів δ_{μ} (^{13}C) залежать від довжини хромофора (число ві-

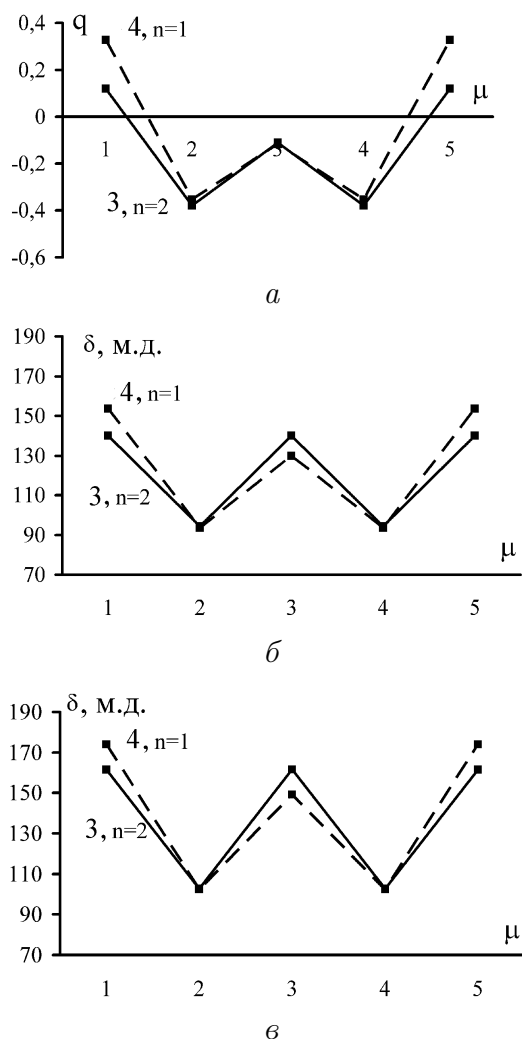


Рис. 1. Заряди (B3LYP/3-21G** NBO) (а), розраховані хімічні зсуви ^{13}C ЯМР (B3LYP/3-21G** GIAO) (б) та експериментальні хімічні зсуви ^{13}C ЯМР (в) атомів С в спряженому ланцюзі ціанінів **3** і **4**

ніленових груп, n), хімічної будови кінцевих груп та ступеня асиметрії.

Як було показано раніше [5–7], амплітуда чергування зарядів Δq_μ , а також, беручи до уваги лінійну кореляцію між обчисленими зарядами та хімічними зсувами, амплітуда чергування хімічних сигналів $\Delta \delta_\mu$, обчислені за формулами, відповідно, (1) і (2), значно зручніші для аналізу впливу молекулярної топології та асиметрії на форму та локалізацію солітонних хвиль, ніж електронна густина q_μ на μ -му атомі чи хімічний зсув $\delta_\mu(^{13}\text{C})$:

$$\Delta q_\mu = (-1)^\mu (q_\mu - q_{\mu+1}), \quad (1)$$

$$\Delta \delta_\mu = (-1)^\mu (\delta_\mu - \delta_{\mu+1}). \quad (2)$$

Хвилеподібний характер розподілу заряду та рівноважної молекулярної геометрії в незаміщених поліметин-катионах **2** та їх α , ω -дизаміщених похідних з найпростішими кінцевими групами було детально досліджено в рамках різних квантово-хімічних наближень, як напівемпіричних, так і неемпіричних з врахуванням електронної кореляції [5–10], і було показано, що максимальне альтернування зарядів досягається в центрі поліметинового ланцюга, водночас з максимальним вирівнюванням довжин сусідніх зв'язків. Введення більш складних кінцевих залишків супроводжується суттєвими змінами в розподілі заряду, особливо, в молекулах барвників з порівняно коротким поліметиновим ланцюгом, так що при цьому амплітуда чергування заряду в середині хромофора може стати навіть меншою, ніж на його краях. Для ілюстрації на рис. 1 наведено заряди (рис. 1,а), а також обчислені (рис. 1,б) й експериментальні (рис. 1,в) хімічні зсуви для атомів вуглецю в поліметиновому ланцюзі стрептоціаніна **3** при $n = 2$ та індоціаніна **4** при $n = 1$. Насамперед привертає увагу точна синхронність альтернування величин q_μ та $\delta_\mu(^{13}\text{C})$.

Варто зауважити, що хімічні зсуви для атома вуглецю, сусіднього з атомом азоту, і для атома в центрі поліметинового ланцюга в стрептоціаніні **3** ($n = 2$) практично однакові: 161,53 і 161,67 м.д., в той час як в хромофорі індокарбоціаніна **4** ($n = 1$) з більш донорним кінцевим залишком вони значно відрізняються: 173,99 та 149,2 м.д. Тобто, в індоціанінах **4** максимальне чергування хімічних зсувів досягається на обох краях поліметинового хромофора, що цілком узгоджується з розподілом заряду (порівняйте рис. 1,а та 1,б). Таким чином, можна запропонувати параметр іонності зв'язку – як різницю електронної густини на двох сусідніх атомах. Експериментально іонність зв'язку можна оцінити різницею хімічних зсувів: $\Delta \delta_\mu = (\delta_\mu - \delta_{\mu+1})$. З рис. 1 видно, що іонність першого вуглець-вуглецевого зв'язку більша в хромофорі індоціанінів **4** порівняно з стрептоціанінами **3**.

Залежність амплітуди чергування зарядів Δq_μ і відповідних хімічних зсувів $\Delta \delta_\mu$ від довжини хромофора та від положення атомів у поліметиновому ланцюзі показано на рис. 2.

Як видно, ступінь альтернування зарядів/хімзсувів у середині хромофора закономірно зменшується при зростанні донорної сили кінцевих груп при переході від стрептоціанінів **3** до індоціанінів **4** при одній і тій же довжині ланцюга. Також атомні заряди й хімічні зсуви для тих же атомів виявляються чутливими до

довжини хромофора. Подовження ланцюга шляхом введення нової вініленої групи (зміна n на 1) супроводжується симбатним зменшенням альтернування як експериментальної величини $\Delta\delta_\mu(^{13}\text{C})$, так обчисленої $-\Delta q_\mu$. Однак у випадку індоціанінів **4** зменшення різниці сигналів $\Delta\delta_\mu(^{13}\text{C})$ для пари крайніх атомів при переході до вищого вінілога ($n = 1 \rightarrow n = 2$) є незначним: від 71,64 до 69,48 м.д.

Враховуючи, що зарядова хвиля є цільним об'єктом, можна припустити, що її форма повинна бути чутлива до молекулярної асиметрії на розподіл заряду в несиметричних ціанінах **5–8**, які містять кінцеві групи різної хімічної будови, а отже з різною донорною силою. Функції залежності амплітуд обчислених зарядів, $\Delta q_\mu = f(\mu)$, та експериментально виміряних хімізсувів, $\Delta\delta_\mu = f(\mu)$, від положення атома μ для хромофора вінілогічних рядів несиметричних барвників **5** і **8** зображено на рис. 3. Закономірно, що зарядові хвилі стають несиметричними, проте їхня цілісність не руйнується. Подібно до симетричних барвників, обидві функції і в несиметричних ціанінах мають мінімуми, які з подовженням хромофора глибшають. Як видно, для кінцевої пари атомів, які ближче до гетероцічного залишку спостерігається більша амплітуда чергування хімічних зсувів, аніж на протилежному кінці хромофора поблизу диметиламіногрупи $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Те ж стосується і амплітуди чергування заряду. В роботі [23] було показано, що амплітуда чергування зарядів/хімізсувів зростає зі збільшенням донорної сили. Тому, порівнюючи значення параметрів Δq_μ та $\Delta\delta_\mu$ (або ж іонність зв'язку) поблизу обох кінцевих груп, можна стверджувати, що залишок індоленіну в серії несиметричних барвників **5** проявляє більшу донорну силу, ніж залишок $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Порівнюючи альтернування зарядів/хімізсувів для відповідних пар атомів у хромофорах несиметричних ціанінів **5** і **8**, видно невелике його зростання у випадку останніх барвників: від 66,99 до 71,78 м.д., що цілком узгоджується зі зростанням донорних властивостей при переході від індоленіна як кінцевої групи (серія **5**) до його ангулярно анельованого похідного – кінцевої групи несиметричних ціанінів **8**.

Варто також зазначити, що саме значення хімічного зсуву $\delta(^{13}\text{C})$ для вуглецевого атома, найближчого до атома азоту індоленінового залишку в барвника **5** регулярно зростає при переході до вищих вінілогів ($n = 1, 2, 3$): 176,73; 172,47 і 169,60 м.д., в той час як для атома, зв'язаного з аміногрупою ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), воно зростає тільки при введенні першої вініленої групи ($n = 1 \rightarrow n = 2$): 157,96 і 163,20 м.д.; відтак, при переході до барвника при $n = 3$ хімізсув дещо падає: 162,25

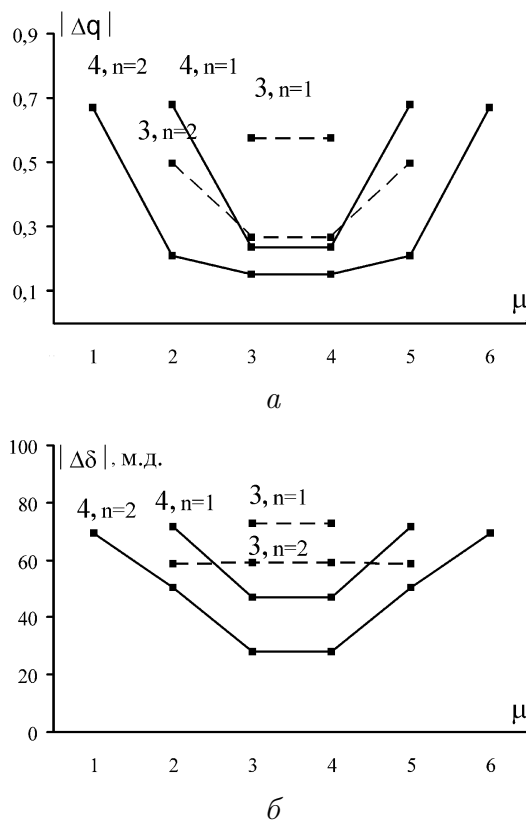


Рис. 2. Альтернування зарядів (B3LYP/3-21G** NBO) (а) та експериментальних значень хімічних зсувів ЯМР ^{13}C (б) атомів С у спряженому ланцюзі ціанінів **3** і **4**

м.д. Крім того, відмінність величин Δq_μ та $\Delta\delta_\mu$ для різних вінілогів в обох серіях несиметричних ціанінових барвників **5** і **8** більш суттєвіша, як видно з рис. 3, для атомів в середині поліметинового ланцюга, ніж на його обох кінцях.

Вплив зміни донорності однієї з кінцевих груп при постійній іншій кінцевій групі можна розглянути на серії геміціанінів з найкоротшим ланцюгом: **5** ($n = 1$), **6** і **7**. Як було показано ще Брукером [14], донорна сила чи основність змінного залишку регулярно зростає в такому порядку: індоленін, бензтіазол, хінолін (відповідно, барвники: **5**, **6**, **7**). Як можна бачити з даних таблиці, хімічні зсуви для обох атомів вуглецю в поліметиновому ланцюзі практично нечутливі до зміни хімічної будови несиметричних барвників **5**, **6** і **7**. Подібним чином і сигнали $\delta(^1\text{H})$ в спектрі ПМР лежать практично в одній і тій же області. На противагу цим атомам, параметр $\delta(^{13}\text{C})$ для вузлового атома, який входить до складу кінцевого гетероциклу і хімічно зв'язаний з поліметиновим ланцюгом,

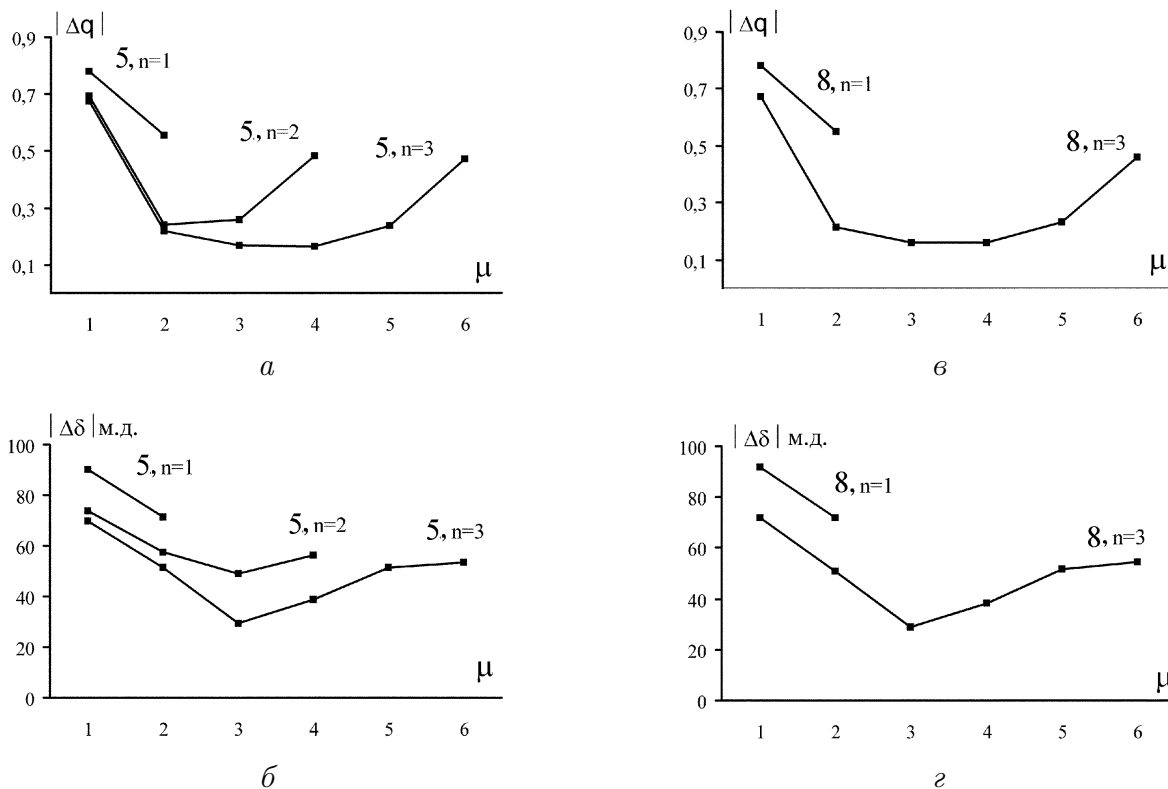


Рис. 3. Альтернування зарядів (B3LYP/3-21G** NBO) (а) та експериментальних значень хімічних зсувів ЯМР ^{13}C (б) атомів С в спряженому ланцюзі ціанінів **5** і альтернування зарядів (в) і хімічних зсувів (г) в ціанінах **8** відповідно

зменшується при зростанні основності кінцевої групи в ряду індо-, бензтіазоло- та хіногеміціанінів: 176,73; 168,53 і 155,02 м.д. В результаті це веде до значного зменшення альтернування хімічних зсувів у ланцюзі, так що параметр $\Delta\delta_\mu$ для першої пари атомів вуглецю в хромофорі геміціаніна **7** з найбільш основним залишком хіноліна виявляється меншим 66,87 м.д. порівняно з величиною $\Delta\delta_\mu$ для наступної пари атомів 69,16 м.д.

Зменшення значення хімізсуву $\delta(^{13}\text{C})$ для атома гетероциклу, хімічно зв'язаного з поліметиновим ланцюгом, вказує на зменшення на ньому часткового позитивного заряду, а отже – зміщенню електронної густини вздовж хромофора в бік протилежної кінцевої групи.

Форма зарядових хвиль з мінімумами для функцій $\Delta\delta_\mu = f(\mu)$ і $\Delta q_\mu = f(\mu)$, отримана для індоціанінів **3** і їх несиметричних похідних **5**, а також вирівнювання амплітуди альтернування зарядів/хімізсувів у ланцюзі стрептоціанінів **3**, як може здатися, суперечить солітоноподібній формі зарядових хвиль з чітким максимумом, які були отримані для іонів незаміщених

поліметинів **2** чи модельних поліметинових барвників з найпростішими кінцевими групами (див., наприклад, огляд [7]). Проте, як було показано раніше у роботі [24], у випадку молекул з коротким поліметиновим ланцюгом, вплив кінцевих груп стає домінуючим, що й приводить до значного деформування зарядових хвиль. Збурення на кінцях ланцюга, викликане введенням кінцевих груп, генерує власну хвилю альтернуючих зарядів на обох кінцях колективної π -електронної системи. Щоправда, амплітуда цієї хвилі швидко затухає. Відтак, отримана крива графіків $\Delta q_\mu = f(\mu)$ для поліметинового ланцюга коротких молекул **3–8** повинна інтерпретуватися як суперпозиція трьох хвиль: солітонної хвилі зарядів в ланцюзі, генерованої самою зарядженою π -електронною системою, а також двома хвилями, які виникають під впливом кінцевих груп. Як приклад, на рис. 4,а наведено подібну суперпозицію трьох зарядових хвиль в стрептоціаніні **3** при $n = 6$. Як видно, внаслідок накладення хвиль різного походження, загальна зарядова хвиля не має мінімуму. У випадку барвників **4** з ще більш коротким ланцюгом розрахунки дають

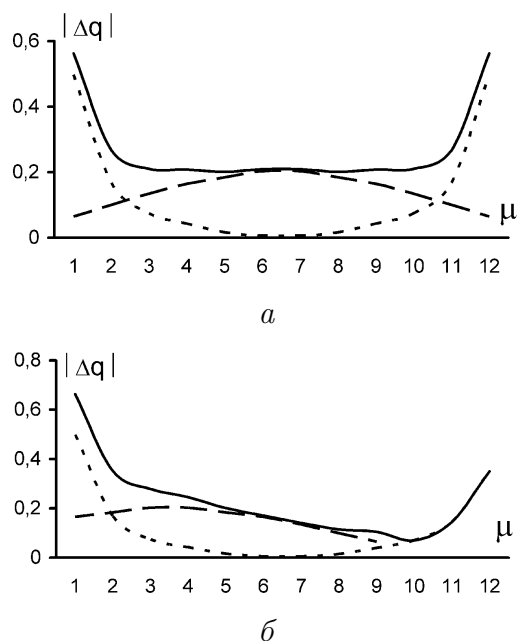


Рис. 4. Схема суперпозиції (—) зарядових хвиль (Δq_μ), згенерованих ланцюжком (---) і двома кінцевими групами (-.-.-) в симетричному ціаніні **3** ($C_1 = C_2$, $n = 6$) (а) і несиметричному ціаніні **5** ($C_1 \neq C_2$) (б)

навіть зменшення амплітуди чергування зарядів, як наглядно видно з рис. 2,а.

У випадку модельного несиметричного геміціанінового барвника **5** при тій же довжині ланцюга ($n = 6$) загальний мінімум хвилі, як можна бачити з рис. 4,б, зсунутий від центра поліметинового ланцюга в бік менш донорної кінцевої групи.

3. Висновок

Таким чином, комбіноване експериментальне та квантово-хімічне дослідження розподілу заряду в хромофорі катіонних симетричних та несиметричних ціанінових барвників показує значне альтернування електронної густини і, відповідно, хімічних зсувів $\delta(^{13}\text{C})$ вздовж поліметинового ланцюга. Інжектований заряд існує у вигляді хвилі, складовими якої є солітоноподібна хвиля автолокалізованого загального позитивного заряду (дірки) і двох хвиль-компонент, генерованих донорними кінцевими групами. В несиметричних іонних спряжених системах зарядова хвиля зсувається до менш основної кінцевої групи, без критичної деформації зарядової хвилі; величина зсуву залежить від різниці донорних властивостей обох кінцевих залишків.

1. A. Mishra, Chem. Rev. **100**, 1973 (2000).
2. О.О. Іщенко, О.І. Толмачов, Ю.Л. Сломінський, Журнал орг. та фарм. хімії **7**, вип. 3(27), 3 (2009).
3. G. Bach and S. Daehne, in *ROOD'S Chemistry of Carbon Compounds* (Elsevier, Amsterdam, 1997), p. 383.
4. F. Meyers, S.R. Marder, and J.W. Perry, Chemistry of Advanced Materials. An Overreview. Chapt. **6**, 207 (1998).
5. J.S. Craw, J.R. Reimers, G.B. Bacskay, A.T. Wong, and N.S. Hush, Chem. Phys. **167**, 77 (1992).
6. J.S. Craw, J.R. Reimers, G.B. Bacskay, A.T. Wong, and N.S. Chem. Phys. **167**, 101 (1992).
7. А.Д. Качковский, Теорет. и эксперим. химия **41**, 133 (2005).
8. J. Fabian, J. Molec. Struct. **766**, 49 (2006).
9. A.B. Ryabitzki, A.D. Kachkovski, and O.V. Przhonska, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **802**, 75 (2007).
10. L.M. Tolbert, Acc. Chem. Res. **25**, 561 (1992).
11. A.D. Kachkovski, A.I. Tolmachev, Yu.L. Slominski, M.A. Kudinova, N.A. Derevyanko, and O.O. Zhukova, Dyes and Pigments **64**, 207 (2005).
12. F.M. Hamer, *Cyanine dyes and related compounds* (Interscience, New York, 1964).
13. А.И. Киприанов, *Цвет и строение цианиновых красителей* (Наукова думка, Киев, 1979).
14. L. Brooker, Rev. Mod. Phys. **14**, 275 (1942).
15. Ю.Л. Сломинский, С.В. Попов, И.В. Репях, М.И. Поволоцкий, А.Д. Качковский, ????
16. A.L. Davis, J. Keeler, E.D. Laue, and D. Moskau, J. Magn. Reson **98**, 207 (1992).
17. H. Kuhn, J. Chem. Phys. **17**, 1098 (1949).
18. A. Zedler and S. Kulpe, J. prakt. Chem. **317**, 199 (1975).
19. Ю.Л. Сломинский, С.В. Попов, И.В. Репях, М.И. Поволоцкий, А.Д. Качковский, Г.Г. Дядюша, Теорет. и эксперим. химия **23**, 687 (1987).
20. R. Radeglia, E. Gey, K.-D. Nolte, and S. Daehne, J. prakt. Chem. **315**, 586 (1973).
21. S. Kulpe, A. Zedler, S. Daehne, and K.-D. Nolte, J. prakt. Chem. **315**, 865 (1973).
22. S. Barlow, L.M. Henling, M.W. Day, and S.R. Marder, Chem. Commun. 1567 (1999).
23. J. Bricks, A. Rabitskii, and A. Kachkovskii, Chem. Eur. J. **16**, 29 (2010) 8773-8784. DOI 10.1002/chem.201000366.
24. С.М. Василюк, О.Д. Качковский, В.М. Яцук, О.О. Винйчук, О.Б. Рябицький, Вісник Київського університету, **1**, 75 (2010).

Одержано 23.01.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДОВЫХ ВОЛН В ХРОМОФОРЕ
КАТИОННЫХ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
С ПОМОЩЬЮ ^{13}C ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

*О.Б. Рябицкий, А.В. Станова, В.М. Ящук,
Ю.Л. Сломинский, А.Л. Смирнова, О.Д. Качковский*

Резюме

На основе данных квантово-химических расчетов и спектров ЯМР (^{13}C) исследовано распределение электронной плотности для серии симметричных и несимметричных катионных цианиновых красителей. Показано, что рассчитанные заряды на атомах хорошо согласуются с экспериментальными значениями химических сдвигов. Найдено значительной волнообразное альтернирование электронной плотности вдоль хромофора. Показано, что общее распределение электронной плотности является суперпозицией автолокализованного заряда и двух зарядовых волн, генерируемых донорными кольцевыми группами.

INVESTIGATION OF CHARGE
WAVES IN THE CHROMOPHORE OF CATION
CYANINE DYES USING ^{13}C NMR SPECTROSCOPY

*O.B. Ryabitzki¹, A.V. Stanova², V.M. Yashchuk²,
Yu.L. Slominski¹, A.L. Smirnova¹, O.D. Kachkovski¹*

¹Institute of Organic Chemistry, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(5, Murmans'ka Str., Kyiv 03660, Ukraine),
²Taras Shevchenko National University of Kyiv
(2, Glushkova Prosp., Kyiv 03022, Ukraine)

Summary

The electron density distribution for a series of symmetric and non-symmetric cation cyanine dyes is investigated on the basis of the data of quantum-chemical calculations and NMR (^{13}C) spectra. It is shown that the calculated atomic charges are in good agreement with the experimental values of chemical shifts. A considerable wave-like alternation of the electron density along the chromophore is found. It is shown that the general electron density distribution represents a superposition of the autolocalized charge and two charge waves generated by the donor finite groups.