

УДК 547.587.51: 547. 491

О.М. Ядлош-Верста, В.В. Левінський

### Кванто-хімічні розрахунки величин порядків $\pi$ -зв'язків у ланцюзі барвників, одержаних на основі четвертинних солей перхлоратів 1-Алкіл(Арил)-3,4-диметилхінолінію з N-етилхіноліном

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розраховано величини порядків  $\pi$ -зв'язків у монометиновому ланцюзі синтезованих 1-Алкіл(арил)-3,4-диметил-4-[p-N<sup>1</sup>-етилхіноліно]хіноліній перхлоратів та величини порядків  $\pi$ -зв'язків між атомом нітрогену та алкільними чи арильними замісниками біля позитивно зарядженого атома нітрогену у хіноліновому ядрі четвертинних солей хінолінію, а також величини порядків цих же зв'язків між незарядженим нітрогеном хінолінового ядра введеного за реакцією конденсації між четвертинними солями перхлоратами 1-алкіл(арил)-3,4-диметилхінолінію та 4-метилхіноліній йодиду відповідно до правила Порай-Кошиця у 4-положення хінолінового ядра солей перхлоратів 1-алкіл(арил)-3,4-диметилхінолінію.

**Ключові слова:** порядок зв'язку, монометини, етилхіноліни, четвертинні солі хінолінію, перхлорати диметилхінолінію.

O.M. Yadlosh-Versta, V.V. Levinsky

### Quantum-Chemical Calculation of the Values of Orders $\pi$ -bonds in the Chain of Dyes Derived based on Quaternary Salts of Perchlorate 1-Alk(Ar)-3,4-dimethylquinoline with N-ethylquinoline

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The values of orders  $\pi$ -bonds in the chain monomethyn synthesized 1-Alk(aryl)-3,4-dimethyl-4-[p-N<sup>1</sup>-ethylquinoline] quinoline perchlorate and size of order  $\pi$ -bonds between nitrogen atom and alkyl or aryl substituents at the positively charged nitrogen atom in the quinoline nucleus of quaternary salts quinoline have been calculated. The values of orders the same bonds between uncharged nitrogen of quinoline nucleus imposed by the condensation reaction between the quaternary salts of perchlorates 1-alkyl(aryl)-3,4-dimethylquinoline and 4-methylquinoline iodide according to the rules Poray-Koshytsya in 4-position of quinoline nucleus of perchlorate salts 1-alkyl(aryl)-3,4-dimethylquinoline have been calculated.

**Key words:** order of bond, monomethyns, ethylquinolines, quaternary salts of quinoline, perchlorates of dimethylquinoline.

*Стаття постуила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.*

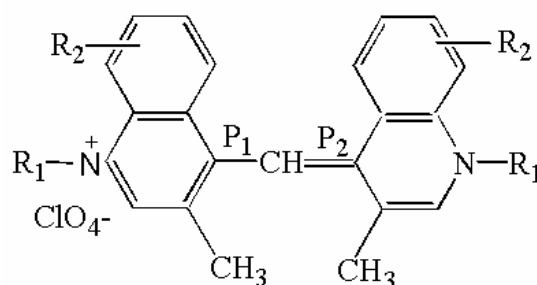
## Вступ

Для розрахунку електронних параметрів солей 3,4-диметилхінолінію [1] (1-10) та їх похідних – метиленових основ (1a-10a) [1] був використаний метод молекулярних орбіталей Хюккеля (МОХ) [1], та Стрейтвізера [2], котрі були експериментально перевірені Р. Заградником і Р. Полаком [3], а пізніше А.Ф. Пожарським [4]. Для метильної групи була використана індукційна модель [1], а для метиленової групи, приєднаної до спряженої системи, була використана модель гетероатома [2-4]. На основі одержаних при розрахунках величин електронних густин, нами були розраховані ефективні заряди на атомах нітрогену;  $\alpha$ - і  $\gamma$ -атомах карбону:  $q_N = 2 - \pi\gamma$ ;  $q = 1 - \pi\gamma$ .

## I. Розрахункова частина

Розраховано електронні параметри невідомих сполук (Сп.) четвертинних солей хінолінію (Сп. 1-10) і їх похідних. Для цих сполук представляло інтерес встановити вплив метильного замісника в 3-положенні хінолінового ядра (який ми зумисно вперше в синтезах хінолінів ввели в положення-3), що знаходиться в орто-положенні з 4-метиленовою групою на реакційну здатність цієї реакційно активної групи

(4- чи  $\gamma$ -CH<sub>3</sub>) [2]. З метою встановлення впливу електродонорного 3-метильного замісника на розподіл електронної густини в піридиновім ядрі і на поліметиновому ланцюзі було проведено розрахунки величин ефективних зарядів та порядків зв'язків у цих сполуках. У табл. 1 представлені фізико-хімічні характеристики монометинових барвників одержаних із четвертинних солей 1-Алк-(Ar)-3,4-диметилхінолінію:



Для вивчення реакційної здатності цих сполук необхідно було розглянути величини порядків  $\pi$ -зв'язків у синтезованих монометинових барвниках та у їх аналогах без 3-метильного замісника у хіноліновім ядрі. Результати розрахунків представлені у табл. 2 і 3 (позначено: О. – основний кванто-хімічний стан; З. – стан збудження).

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості 1-алкіл(арил)-3-метил-4-(1'-етилхінолін)-монометинціанін перхлоратів

Сп.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	T <sub>топ.</sub> , К	Брутто-формула	Ви-хід	Знай-дено Cl:N	Об-чис-лено Cl:N	$\Delta\lambda_{\max}$ . lg $\zeta$ ДМФ А	$\lambda_{\max}$ lg $\zeta$ хло-ро-форм
30	CH <sub>3</sub>	H	405-409	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> ClNO <sub>4</sub>	74	8,45: 6,62	8,30: 6,56	483: 247	–
31	CH <sub>3</sub>	6-OH	425-428	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	68	7,14: 5,39	7,22: 5,70	479: 2,30	493: 2,51
32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	427-428	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	77	7,65: 6,07	7,73: 6,16	477: 3,03	496: 2,80
33	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	448-450	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65	5,98: 4,38	6,12: 4,84	494: 2,71	488: 2,62
34	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	6-CH <sub>3</sub>	450-452	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	49	5,82: 4,51	5,84: 4,61	483: 2,36	482: 3,17
35	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	431-433	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	64	6,08: 4,95	6,08: 4,80	468: 2,57	470: 2,63
36	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	433-435	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	38	6,32: 5,34	6,58: 5,20	461: 2,37	449: 2,64
37	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	451-453	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	76	7,47: 5,67	7,25: 5,73	517: 2,62	519: 3,15
38	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензо-f-	432-435	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15	7,47: 5,67	7,25: 5,73	463: 2,18	481: 3,59
39	O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-S-	447-449	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	16	5,91: 4,43	5,80: 4,58	487: 2,28	481: 2,58

Таблиця 2

Величини ефективних зарядів на атомах азоту та атомі мезо-карбону сполук-аналогів 1-Alk-(Ar)-[п-N-етилхінолін] монометихіноліній перхлоратів без 3-метильного замісника в піридиновому ядрі

Сп.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Кванто-хемічний стан	g-ефект. (заряд C <sub>мезо</sub> )	g-заряд на нітрогені N-etyl	g- заряд на нітрогені N-R <sup>1</sup>
1	CH <sub>3</sub>	H	О. 3.	-0,1383 0,1696	0,2787 0,2875	0,2487 0,2507
2	CH <sub>3</sub>	6-OH	О. 3.	-0,1502 0,1396	0,3772 0,3906	0,2725 0,2808
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	О. 3.	-0,1391 0,1679	0,2836 0,2932	0,2783 0,2871
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	6-CH <sub>3</sub>	О. 3.	-0,1403 0,1541	0,2830 0,2934	0,2771 0,2842
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	О. 3.	-0,1399 0,1464	0,2837 0,2943	0,2774 0,2829
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	О. 3.	-0,1336 0,1496	0,3445 0,3683	0,2786 0,2846
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензо-f-	О. 3.	-0,1426 0,1500	0,3516 0,3567	0,2745 0,2878
8	1-o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S-	-	О. 3.	-0,1409 0,0102	0,3556 0,3746	0,2745 0,2580

Таблиця 3

Величини порядків зв'язків у 1-Alk(Ar)-3,4-диметил-4-монометин-[пара<sup>1</sup>-N<sup>1</sup>-етилхінолін]хіноліній перхлоратів

Сп.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Кванто-хемічний стан	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P	P <sub>(N-R)</sub>	P <sub>(N-ct.)</sub>
43	CH <sub>3</sub>	H	О. 3.	0,5896 0,5726	0,6123 0,5354	0,0227 0,0372	0,3814 0,3226	0,0252 0,0245
44	CH <sub>3</sub>	6-OH	О. 3.	0,5940 0,5739	0,6091 0,5377	0,0150 0,0362	0,0314 0,0323	0,0292 0,0328
45	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	О. 3.	0,5970 0,5739	0,6067 0,5375	0,0967 0,0364	0,0323 0,0303	0,0327 0,0335
46	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	О. 3.	0,5970 0,5651	0,6067 0,5387	0,0097 0,0264	0,0357 0,0434	0,0298 0,0339
47	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	6-CH <sub>3</sub>	О. 3.	0,5696 0,5952	0,5379 0,6081	0,0317 0,0129	0,0305 0,0355	0,0293 0,0331
48	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	О. 3.	0,5925 0,5980	0,6105 0,5496	0,0180 0,0484	0,0235 0,0334	0,0302 0,0337
49	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	О. 3.	0,5992 0,5715	0,6047 0,5435	0,0055 0,0280	0,3464 0,3387	0,0495 0,0472
50	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	О. 3.	0,5994 0,5793	0,6043 0,5498	0,0049 0,0295	0,3237 0,3744	0,0295 0,0319
51	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензо-f-	О. 3.	0,5825 0,5634	0,6165 0,6553	0,0341 0,0191	0,3610 0,4225	0,0295 0,0280
52	1-o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S	-	О. 3.	0,5868 0,6089	0,6149 0,5522	0,0281 0,0567	0,3071 0,3667	0,0292 0,0283

## II. Результати та обговорення

Якщо розглянути величини порядків  $\pi$ -зв'язків  $\rho_1$  як зв'язків між 4-положенням хінолінового ядра четвертинних солей Сп. 43-52 (з позитивним зарядом на нітрогені хінолінового ядра) та їх аналогів без 3-метильного замісника та між карбоном монометинового зв'язку, то можна стверджувати, що у збудженому стані вищі значення порядків зв'язків належать синтезованим монометинам Сп. 43-52 з 3-метильним замісником у хінолінієвій ядрі, а в основному стані вищі значення порядків зв'язків належать сполукам Сп. 1-10 – без 3-метильного замісника в хінолінієвому ядрі.

У загальному можна стверджувати про те, що дещо вищими є порядки зв'язків у синтезованих монометинових похідних четвертинних солей 3,4-диметилхінолінію із 3-метильним замісником в хіноліновому ядрі. Це підвищення  $\pi$ -густини проявляється в межах 0,4-0,2. Очевидно, що проявляється позитивний індукційний ефект 3-метильного замісника у сполуках Сп. 43-52, який за рахунок системи спряження посилює електронну густину на монометиновий ланцюг спряження. При порівнянні порядків зв'язків  $\rho_2$  у монометиновому ланцюзі сполук Сп. 43-52 і сполук-аналогів Сп. 1-10 без 3-метильного замісника (а це подвійний зв'язок) було виявлено, що згідно з теорією цей зв'язок має дещо вищий порядок порівняно із зв'язком  $\rho_1$  приблизно на 0,005 – 0,04, але на  $\rho_2$  спотергаються вищі значення порядків зв'язків сполук Сп. 43-52 з 3-метильним замісником в основному стані.

Доцільно розглянути вплив замісників у хіноліновому ядрі на порядок  $\pi$ -зв'язку в монометиновому ланцюзі. Так, етильний замісник біля атома нітрогену в сполуці Сп. 45 (з 3-метильним замісником) призводить до вищого значення величини порядку зв'язку  $\rho_1$ , які в сполуці Сп. 43 з N-етильним замісником. Звичайно тут проявляється вище значення позитивного індукційного ефекту етильного замісника порівняно з метильним у сполуці-аналозі (1) без 3-метильного замісника порядок цього ж зв'язку в збудженому стані, нижчий на 0,03. Це явище ще раз підкреслює позитивний індукційний ефект 3-метильного замісника у сполуці Сп. 43, що передає свою електронну густину через систему спряження. Коли ж порівнювати вплив ароматичного замісника – бензильного на  $\rho_1$ , то варто відмітити, що ці величини вищі як у сполуки Сп. 1 і 43, напевно. Вплив арильного замісника і позитивний ефект спряження легше передається через систему спряження монометинового барвника як вплив

алкільного замісника. Введення метильного замісника в положення-6 хінолінієвого ядра приводить до незначного зростання величин порядків зв'язків  $\rho_1$  і  $\rho_2$  за рахунок позитивного індукційного ефекту 6-метильного замісника, якщо ж замість 6-метильного ввести 6-метеооксильний замісник порядки цих зв'язків незначно підвищуються за рахунок введення замісника з вищим значенням позитивного індукційного ефекту. Для сполуки Сп. 6 вплив фенільного замісника біля атома нітрогену проявляється дещо більше як для аналога Сп. 50 з 3-метильним замісником, очевидно, через просторові утруднення для передачі позитивного ефекту спряження N-фенільного замісника, які створюються 3-метильним замісником введеним у сполуки Сп. 43-52. При введенні окрім N-фенільного замісника, ще й бензо-f-замісника, в сполуки Сп. 7 та аналог з 3-метильним замісником Сп. 51, можна спостерігати незначне пониження величин порядків зв'язків  $\rho_1$  у цих сполуках і, порівняно із Сп. 6 та 50, підвищення їх порядків зв'язків на  $\rho_2$  в основному стані. Сполука Сп. 8 і сполука Сп. 50, особливої будови, які містять, окрім хінолінієвого, ще й фенотіазінове ядро, проявляє вплив введеного 3-метильного замісника у підвищенні  $\pi$ -густини як на  $\rho_1$ , так і на  $\rho_2$ , на  $\rho_1$  у збудженому стані, а  $\rho_2$  – в основному стані.

## Висновки

1. Аналіза різниці величин порядків  $\pi$ -зв'язків  $\Delta\rho$  для сполук Сп. 1-8 і Сп. 43-52 доводить, що введення 3-метильного замісника призводить до зростання цієї величини.
2. Введення 3-метильного замісника в монометинхіноціаніни веде до підвищення різниці порядків зв'язків між  $\rho_1$  і  $\rho_2$ .
3. Можна висловити припущення, що просторовий ефект 3-метильної групи, яка знаходиться поряд із монометиновою, створює деякі стеричні затруднення і заважає однаковому розподіленню  $\pi$ -густини в монометиновій системі.
4. Щодо величин порядків  $\pi$ -зв'язків N-етил, то варто зауважити, що їх величини на порядок нижчі від  $\rho_1$  і  $\rho_2$  і проявляють більші значення для сполук з замісниками в 6-положенні хінолінового ядра (Сп. 47 і 48).
5. Найбільший вплив позитивного індукційного ефекту введеного в хінолінієве ядро 3-метильного замісника проявляється на зв'язку N-R<sup>1</sup>, який повністю приведений для сполук Сп. 43-52 і лише для трьох сполук-аналогів Сп. 6-8, власне, для них цей зв'язок має нижчі значення.

## Література

1. **Корнилов М.Ю., Гуцуляк Б.М., Туров О.В., Верста О.М.** Взаимодействие ароматических аминов с формальдегидом и метилэтилкетонном в присутствии хлорной кислоты // Журнал органической химии. – 1982. – Т.17. – №6. – С. 1295-1303.
2. **Верста О.М.** Квантовохімічні параметри метиленових основ четвертинних солей 4-метилхінолінію // Вісник Прикарпатського університету. Серія "Хімія", Випуск 1. – Івано-Франківськ: Плай, 2001. – С. 44-47.
3. **Корнилов М.Ю., Дядюша Г.Г., Замковой В.И., Дехтярь М.И., Качевский А.Д.** Направленный поиск ЭВМ гетероциклов для циониновых красителей // Химия гетероциклических соединений. – 1984. – №2.
4. **Scheuger P.J.** The Furoquinoline Alkaloids / New York. – 1970. – p. 355.
5. **Lunch B.N., Huckel M.O.** Calculations Correlating Amino Proton Shifts Basis Strengths and Hammett Substituent Anilines / Tetrahedron Letters, 1969. – N 17. – p. 1350-1360.
6. **Стреэйтвизер Э.** Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. – Москва: Мир, 1965. – С. 435-440.
7. **Верста О., Гуцуляк Б., Ганущак М.** Електронна будова та спектральні параметри молекул похідних хіноліну з поліметиновим ланцюгом // Вісник Львівського університету. Серія "хімічних наук", вип. 41. – Львів, 2002. – С. 145-151.
8. **Верста О.М., Гуцуляк Б.М., Мельник М.В., Новицький З.Л.** Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей. – В кн.: Тезисы 5-Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей" – Москва, 1989. – С. 83-84.
9. **Верста О.М.** Величини ефективних зарядів в поліметиновому ланцюзі симетричних і несиметричних поліметинів // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 3, №2. – Івано-Франківськ: Плай, 2002. – С. 541-544.

*Ядлош–Верста О.М.* – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії.

*Левінський В.В.* – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії.

### Рецензент

*Лучкевич Є.Р.* – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.