

кристалізують із ДМФА. Вихід 69%,  $T_{\text{топл}} = 227^{\circ}\text{C}$ . Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР,  $\delta$ , м.ч.,  $J$ , Гц: 2.71 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 7.57 (1H, т,  $J=7.6$ , H-10), 7.63 (1H, т,  $J=7.6$ , H-9), 7.73 (1H, т,  $J=7.6$ , H-3), 7.86 (1H, с, H-7), 7.93 (1H, д,  $J=7.6$ , H-8), 7.97-8.01 (2H, м, H-2,11), 8.38 (1H, д,  $J=7.6$ , H-4), 8.69 (1H, д,  $J=7.6$ , H-1).

**2-(3-Гідрокси-1-метокси-2-нафтіл)бензойна кислота 7а.** Перемішують при  $60^{\circ}\text{C}$  впродовж 0,5 год 0,69 г (2,5 ммоль) речовини **6а** у 8 мл 2% розчину гідроксиду натрію в присутності 0,5 мл етанолу. Після охолодження реакційну суміш обережно підкисляють 5% розчином оцтової кислоти, осад відфільтровують та перекристалізують із ацетону. Вихід 54%,  $T_{\text{топл}} = 163^{\circ}\text{C}$ . Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР,  $\delta$ , м.ч.,  $J$ , Гц: 6.92 (1H, с, H-4'), 7.22 (1H, т,  $J=7.6$ , H-7'), 7.33-7.38 (2H, м, H-3,5'), 7.42 (1H, т,  $J=7.6$ , H-6'), 7.54-7.59 (2H, м, H-4,5'), 7.92-7.97 (2H, м, H-6,8'), 9.55 (1H, уш. с, OH-3').

#### Список використаних джерел

1. Реакція хлорсульфування 3-арилізокумаринів / В.В. Іщенко, О.В. Шабליкіна, С.А. Чумаченко, В.П. Хилія // Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів: тези доп. Нац. науково-технічної конф. з міжнарод. участю. – Львів, 2008. – С. 68.
2. Buckley D.G. The Synthesis and Degradation of 3-Acylphthalides / D.G. Buckley, E. Ritchie, W.C. Taylor // Aust. J. Chem. – 1969. – Vol. 22. – P. 577–595.
3. Pailer M. Einige Umsetzungen von 2-Aryl-indandion-(1,3) / M. Pailer, H. Wörther, A. Meller // Monatsh. Chem. – 1961. – Vol. 92. – P. 1037–1047.
4. Belgaonkar V.H. Isocoumarins. Part XIV. Synthesis of 3-Benzylisocoumarins and 3-Benzyl-1(2H)isoquinolones / V.H. Belgaonkar, R.N. Usgaonkar // Indian J. Chem. – 1975. – Vol. 13. – P. 336–338.
5. Перетворення конденсованих по грані с ізокумаринів у лужному середовищі / О.В. Шабликіна, В.В. Іщенко, С.А. Чумаченко, В.П. Хилія // Тези доп. XXII Всеукр. конф. з органічної хімії. – Ужгород, 2010. – С. 132.
6. Aknin J. Synthèse de la (carboxy-2' benzyl)-3 isocoumarine et de la spiro-3,3' phtalide dihydro isocoumarine / J. Aknin, D. Molho // Bull. Soc. Chim. France. – 1965. – № 10. – P. 3021–3024.
7. Восстановление 3-(карбоксиирил)изокумаринов борогидридом натрия / В.В. Іщенко, Н.М. Воевода, О.В. Шабликіна, А.В. Туров, В.П. Хилія // Химия гетероцикл. соед. – 2011. – № 10. – С. 1471–1484.

Надійшла до редколегії 27.06.13

О. Шабликіна, канд. хім. наук, В. Іщенко, канд. хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
С. Чумаченко, інженер,  
Інститут біоорганічної хімії і нафтехімії НАН України, Київ  
В. Хилія, д-р хім. наук, чл.-корр. НАН України,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 3-(2-КАРБОКСИФЕНИЛ)- И 3-(2-КАРБОКСИБЕНЗИЛ)ИЗОКУМАРИНА

Исследована внутримолекулярная циклизация 3-(2-карбоксофенил)- и 3-(2-карбоксобензил)изокумарина под действием сильных минеральных кислот; исследовано поведение полученных конденсированных систем в щелочной среде. Благодаря активности к атакам электрофилами 4-го положения изокумариновой системы и наличию близко расположенной карбоксильной группы, 3-(2-карбоксофенил)изокумарин и 3-(2-карбоксобензил)изокумарин под действием сильных минеральных кислот циклизуются с образованием, соответственно, 5,11-дигидроиндено[1,2-с]изохромен-5,11-диона и 12-гидрокси-5Н-дibenzo[с, g]хромен-5-она; а полученным конденсованным структурам присуща характерная для  $\alpha$ -хромонов склонность к размыканию лактонного цикла в щелочной среде и к обратной циклизации при обработке кислотами.

Ключевые слова: внутримолекулярное ацилирование, 5,11-дигидроиндено[1,2-с]изохромен-5,11-дион, 5Н-дibenzo[с, g]хромен-5-он.

O. Shablykina, PhD, V. Ishchenko, PhD,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv  
S. Chumachenko, engineer,  
Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv  
V. Khilya, Professor,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF 3-(2-CARBOXYPHENYL)- AND 3-(2-CARBOXYBENZYL) ISOCOUMARINE

Intramolecular cyclization of 3-(2-carboxyphenyl)- and 3-(2-carboxybenzyl)isocoumarin under the action of strong mineral acids was investigated. The behavior of resulting condensed systems in alkaline medium was studied.

Key words: intramolecular acylation, 5,11-dihydro-indeno[1,2-c]isochromen-5,11-dione, 5H-dibenzo[c, g]chromen-5-one.

УДК 547.759.4

Т. Єгорова, канд. хім. наук, З. Войтенко, д-р хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
А. Ільченко, д-р хім. наук,  
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

### ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ЦІАΝІНОВИХ БАРВНИКІВ РЯДА ТЕТРАЗОЛОІЗОІНДОЛУ

Розраховано електронну структуру та спектри поглинання ціанінового барвника ряду тетразолоізоіндолу. Показано, що такі барвники за своєю електронною структурою відносяться до карбоціанінів, хоча формально є монометинціанінами. Визначено електронодonorність тетразолоізоіндольного залишку за шкалою Ільченка.

Ключові слова: ціанінові барвники, тетразолоізоіндол, шкала Ільченка.

Нами проведений квантовохімічний розрахунок електронної структури та спектральних даних молекули барвника **1**, де  $R=H$  (рис. 1) методом Паризера – Парра – Поппа (метод ППП), який вважається найбільш придатним для вивчення електронної структури та спектрів поглинання ціанінових барвників.

Як параметри для розрахунків методом ППП взяті потенціали іонізації атомів Карбону та Нітрогену, що використовувались у роботі [1]:  $I_C=11,16$  еВ,  $I_{N_1}=I_{N_2}=18,50$  еВ,  $I_{N_3}=14,12$  еВ та одноцентрові інтеграли взаємодії  $p$ -електронів:  $\gamma_{CC}=-6,20$  еВ,  $\gamma_{NN}=-7,20$  еВ, а для

розрахунку двоцентрових інтегралів взаємодії  $p$ -електронів використовувалась формула Нішимото-Матага [2]. Вважалося, що вплив метильної групи на параметри та результати розрахунків не є суттєвим. Довжини зв'язків та валетні кути в молекулі брались стандартні, тільки валентний кут біля мезо-атому Карбону збільшений до  $130^{\circ}$ , як знайдено у роботі [3]. Як і у роботі [1], при розрахунку максимумів поглинання барвника враховувалась конфігураційна взаємодія чотирьох однозбуджених конфігурацій (КВ 2x2). Для **1** знайдено максимум поглинання довгохвильової смуги поглинання 557.0 нм, що збігається

ся зі знайденим експериментально [4, 5], та сила осцилятора  $f = 0,531$ . Сила осцилятора характеризує інтенсивність поглинання смуги, і її можна співставити з екстинцією поглинання  $\epsilon$  цього барвника ( $\lg \epsilon = 4,86$  [4]). У

таблиці 1 наведені  $\pi$ -заряди на атомах ( $q_r$ ) та порядки  $\pi$ -зв'язків ( $p_{rs}$ ) у основному ( $S_0$ ) та у першому збудженому стані ( $S_1$ ).

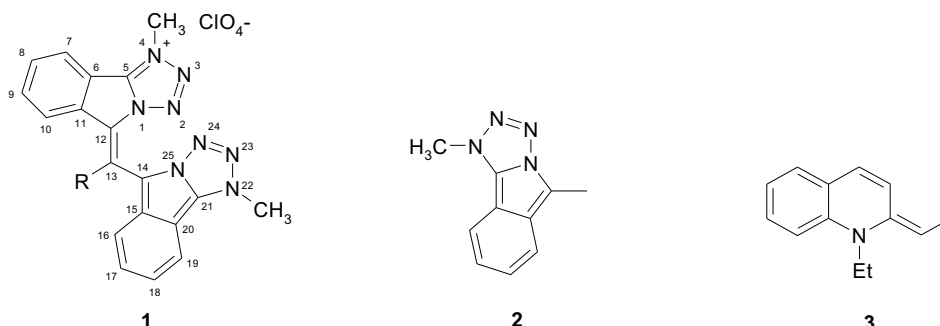


Рис. 1. Нумерація атомів у молекулі ціанінового барвника ряду тетразолоізоіндолу 1, тетразолоізоіндольний 2 та 2-хіноліновий 3 гетероциклічні залишки

Таблиця 1

$\pi$ -Заряди на атомах ( $q_r$ ) та порядки  $\pi$ -зв'язків ( $p_{rs}$ ) у основному ( $S_0$ ) та у першому збудженому стані ( $S_1$ ) барвника 1, де R=H.

Атоми	$q_r$		Зв'язки	$p_{rs}$	
	$S_0$	$S_1$		$S_0$	$S_1$
1	0,669	0,611	1, 2	0,499	0,457
2	-0,308	-0,305	1, 5	0,551	0,491
3	-0,21	-0,210	1, 12	0,420	0,437
4	0,631	0,627	2, 3	0,656	0,671
5	-0,053	-0,078	3, 4	0,598	0,589
6	-0,101	-0,106	4, 5	0,562	0,552
7	0,006	0,024	5, 6	0,439	0,451
8	0,004	0,040	6, 7	0,581	0,586
9	0,040	0,015	6, 11	0,561	0,525
10	-0,008	0,060	7, 8	0,709	0,681
11	-0,023	-0,068	8, 9	0,619	0,622
12	-0,196	-0,025	9, 10	0,705	0,687
13	0,117	-0,169	10, 11	0,586	0,573
			11, 12	0,447	0,479
			12, 13	0,621	0,552

У основному стані барвника на атомі Карбону в мезо-положенні знаходиться значний позитивний заряд (0.116–0.118 e), що корелює з результатами роботи [3], а при збудженні густина електронів збільшується, і заряд стає негативним (-0.165–0.169 e).

Молекула барвника 1, R=H відноситься до групи симетрії  $C_{2v}$ . Його вищі заповнені молекулярні орбіталі (ВЗМО) відносяться до представлення  $A_2$  цієї групи, тобто є асиметричними по відношенню до площини симетрії  $\sigma_v(xz)$ , а нижчі вакантні молекулярні орбіталі (НВМО) відносяться до представлення  $B_1$ , тобто є симетричними по відношенню до площини симетрії  $\sigma_v(xz)$ . Відповідно, електронний перехід між ними  $A_2 \times B_1 = B_2$  буде дозволеним і поляризованим вздовж довгої осі хромофору (осі y), тобто переходу  $M$  буде направленим вздовж осі y та відповідати інтенсивній смугі поглинання, що збігається з розрахунками та експериментом.

Аналогічна симетрія ВЗМО та НВМО спостерігається у класі барвників А за класифікацією, запропонованою у роботі [6], яка розділяє симетричні сполуки на два класи: А та В, в залежності від того, до якого типу,  ${}^1A_1 - {}^1B_{1a}$  чи  ${}^1A_1 - {}^1B_{1b}$ , належить основна смуга поглинання. До класу А, зокрема, відносяться класичні триметинні ціанінові барвники (карбоціаніни) [6], наприклад, похідні 2-хіноліну. Тому можна зробити висновок, що барвники 1, що розглядаються у представленій роботі, за своєю електронною структурою відносяться до того самого класу, що і звичайні карбоціаніни, хоча формально є монометинціанінами.

Така ідентичність дозволяє вважати, що вплив замісників у мезо-положенні карбоціанінів та у мезо-положенні барвника 1 буде однаковим, наприклад, електроноакцепторні замісники в цих положеннях будуть здійснювати батохромний вплив у відповідності до правила Ферстера–Дьюара–Нотта, що і було підтверджено результатами роботи [7].

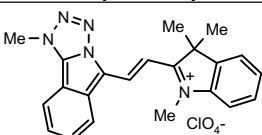
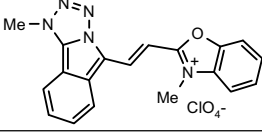
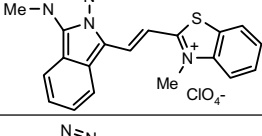
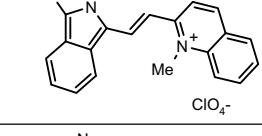
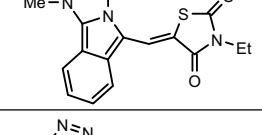
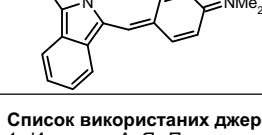
У пошуках подальших аналогій ми визначили електронодонорність  $D$  (здатність гетероциклічних ядер віддавати  $\pi$ -електрони до загальної  $\pi$ -електронної системи барвника) за шкалою Ільченка, використовуючи метод, описаний у роботі [8]. Цей метод дозволяє кількісно оцінити  $D$  за допомогою емпіричного рівняння, що встановлює залежність між абсолютним значенням різниці електронодонорностей  $|\Delta D|$  та девіацією  $\Delta \lambda$  (різницею між максимумом поглинання несиметричного барвника та середньоарифметичною величиною максимумів поглинання двох відповідних симетричних барвників):  $\Delta \lambda = 36|\Delta D|^2 - 6|\Delta D|^3$  (1) [8]. Результати наведені у табл. 2.

Виявилось, що для 2 електронодонорність  $D=1,68$  та близька до значення  $D=1,78$  [8] для 2-хінолінового залишку 3. Таким чином, заміщення атомів Карбону в гетероциклічному залишку на більш електрононегативні атоми Нітрогену закономірно зменшує електронодонорність гетероциклічних залишків у барвниках, а від тетразолоізоіндольного залишку 2 можна очікувати певної хімічної схожості з 2-хіноліновим залишком 3.

Таблиця 2

Розрахунок  $D$  тетразолоізоіндольного залишку **2** за шкалою Ільченка,

де  $\lambda_{\max}$  – експериментальне значення максимумів поглинання несиметричних барвників, що містять **2** [4],  
 $(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2})/2$  – середньоарифметична величина експериментальних значень максимумів поглинання відповідних симетричних барвників [4],  $\Delta\lambda$  – девіація,  $|\Delta D|$  – абсолютне значення різниці електронодонорностей, розраховане за емпіричним рівнянням (1) з роботи [8],  $D_i$  – електронодонорність відповідних гетероциклічних залишків за шкалою Ільченка [8],  
 $D_{\text{tetr}}$  – розрахована електронодонорність **2**.

Несиметричні барвники	$\lambda_{\max}$ , нм	$(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2})/2$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$ \Delta D $	$D_i$	$D_{\text{tetr}}$	$D_{\text{tetr}} \text{ середнє}$
	539	552,5	13,5	0,647	1,0	1,647	1,68
	516	521	5	0,38	1,45	1,83	
	555	558	3	0,275	1,50	1,775	
	580	581	1	0,162	1,78	1,618	
	539	548,5	9,5	0,537	2,20	1,663	
	521	583,5	62,5	1,525	0	1,525	

## Список використаних джерел

- Ільченко А. Я. Применение метода Паризера-Парра-Попла с новыми параметрами для изучения спектров поглощения органических красителей. 1. Симметричные полиметиновые красители / А. Я. Ильченко // Журн. орг. фарм. химии. – 2004 – № 2. – С. 45–48.
- Mataga N. Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles / N. Mataga, K. Nishimoto // Z. Physik. Chem. – 1957. – V. 12. – P. 140–157.
- The structure of cyanine dyes of tetrazoloisoindole row. 1. Bis-(1-Methyltetrazolo[5,1-a]isoindole-5)monomethylcyanine perchlorate / Z. V. Voitenko, T. V. Yegorova, V. A. Kovtunencko et al. // J. Mol. Structure. – 2004. – V. 707. – P. 193–198.
- Бабичев Ф. С. Цианиновые красители ряда тетразола[5,1-а]изоиндола / Ф. С. Бабичев, Н. Н. Романов // Укр. хим. журнал. – 1975 – Т. 41. – С. 719–723.

- Polymethine dyes containing condensed isoindole nuclei / G. G. Dyadyusha, M. L. Dekhtyar, Yu. L. Briks, N. N. Romanov // Dyes Pigment. – 1991. – V. 17. – P. 29–39.
- Дядюша Г. Г. Электронные спектры и строение симметричных органических соединений / Г. Г. Дядюша // Укр. хим. журнал. – 1964. – Т. 30. – С. 929–934.
- New cyanine dyes derived from tetrazolo[5,1-a]isoindoles / Z. V. Voitenko, T. V. Yegorova, A. I. Kysil' et al. // Tetrahedron. – 2004. – V. 60. – P. 195–201.
- Ільченко А. Я. Количественная зависимость между девіацією несимметричных цианиновых красителей и электронодонорностью гетероцикліческих оснований / А. Я. Ильченко // Укр. хим. журнал. – 1976 – Т. 42. – С. 162–166.

Надійшла до редколегії 01.07.13

Т. Егорова, канд. хим. наук, З. Войтенко, д-р хим. наук,  
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев  
 А. Ильченко, д-р хим. наук,  
 Институт органической химии НАН Украины, Киев

### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ РЯДА ТЕТРАЗОЛОИЗОИНДОЛА

Проведен квантовохимический расчет электронной структуры и спектральных данных цианинового красителя, являющегося производным тетразолоизоиндола, методом Паризера-Парра-Попла. Показано, что красители подобного типа по своей электронной структуре относятся к тому же классу, что и обычные карбоцианины, хотя формально являются монометилцианинами. Определена электронодонорность  $D$  (способность гетероцикліческих ядер отдавать  $\pi$ -электроны в общую  $\pi$ -электронную систему красителя) по шкале Ильченко. Установлено, что электронодонорность тетразолоизоиндольного остатка близка к значению для 2-хинолинового остатка.

Ключевые слова: цианиновые красители, тетразолоизоиндол, шкала Ильченко

T. Yegorova, PhD, Z. Voitenko, Professor,  
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv  
 A. Ilchenko, Professor,  
 Institute of Organic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

### ELECTRONIC STRUCTURE AND ABSORPTION SPECTRA OF CYANINE DYES DERIVED FROM TETRAZOLOISOINDOLES

The electronic structure and absorption spectra of the cyanine dye tetrazoloisoindole have been investigated. Those dyes have shown to be carbocyanines by their electronic structure however formally are monomethylcyanines. Electron donation properties of the tetrazoloisoindole residue were defined on Ilchenko's scale.

Key words: cyanine dyes, tetrazoloisoindole, Ilchenko's scale.