

УДК 547.541

**О. Н. ШЕВЧЕНКО<sup>а</sup>, З. З. МАЛИНИНА<sup>а</sup>, Ю. Ю. МАЛИНИН<sup>б</sup>**<sup>а</sup> ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», <sup>б</sup> Донецкое областное клиническое территориальное медицинское объединение

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНА С ЕГО СПЕКТРАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

**Аннотация.** В работе осуществлена попытка установить связь электронной структуры молекулы бензилиденанилина с его спектральными характеристиками и возможность использования полученных знаний для интерпретации влияния изменения электронной структуры молекулы (например, введение заместителей) на положение полос поглощения в УФ-спектрах. Эта часть работы открывает возможность целенаправленно вводить заместители в молекулу бензилиденанилина с целью расширения цветовой гаммы азометиновых красителей для бетона. С другой стороны, изменение электронной структуры оказывает влияние на комплексообразующие свойства азометинов, способствуя введению или выведению  $p$ -электронов атома азота азометиновой группировки из цепи сопряжения. Для решения этих проблем был проведен расчет низших синглет-синглетных переходов в молекуле бензилиденанилина и его протонированной формы.

**Ключевые слова:** заместитель, синглет-синглетный переход, изменение распределения электронной плотности, электронные заряды, возбужденное состояние, числа локализации.

### АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Изучение электронной структуры бензилиденанилинов обусловлено новизной теоретических исследований и их практическим значением, в частности полиазометинов, являющихся красителями для бетона и комплексообразователями.

### АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

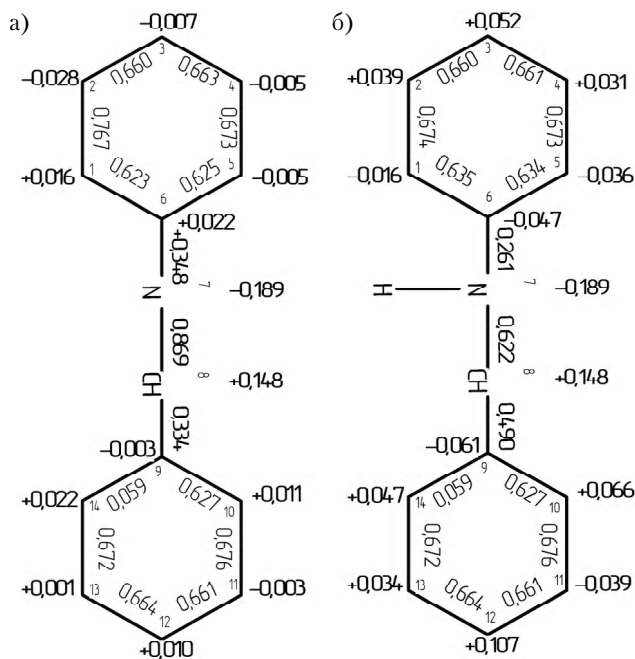
Реакционная способность, синтетические возможности, особенности строения низкомолекулярных азометинов довольно широко изучены для соединений, содержащих азометиновую группировку в цепи сопряжения в водных растворах и водно-органических средах [1–3], так как соединения этого класса находят широкое применение в различных отраслях промышленности: пищевой, строительной, парфюмерной, в медицине и др.

**Целью работы** является исследование связи электронной структуры молекулы бензилиденанилина при разной степени возмущения с его спектральными характеристиками.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент по получению электронных спектров бензилиденанилина и его производных описан в наших предыдущих работах [4–5]. В данной работе представлен расчет изменения энергий при возмущении молекулы азометина введением различных заместителей в разные части молекулы.

С целью выявления связи электронной структуры молекулы бензилиденанилина с его спектральными характеристиками был выполнен расчет энергий низших синглет – синглетных ( $\lambda^s$ ) и синглет – триплетных ( $\lambda^t$ ) переходов. Энергии нижних синглет-синглетных переходов определялись как собственные числа, а переходные матрицы плотности как собственные векторы матрицы стабильности основного хартри-фоковского состояния, а энергии синглет-триплетных переходов в приближении



**Рисунок 1** – Молекулярные диаграммы молекулы бензилиденанилина (а) и его протонированной формы (б).

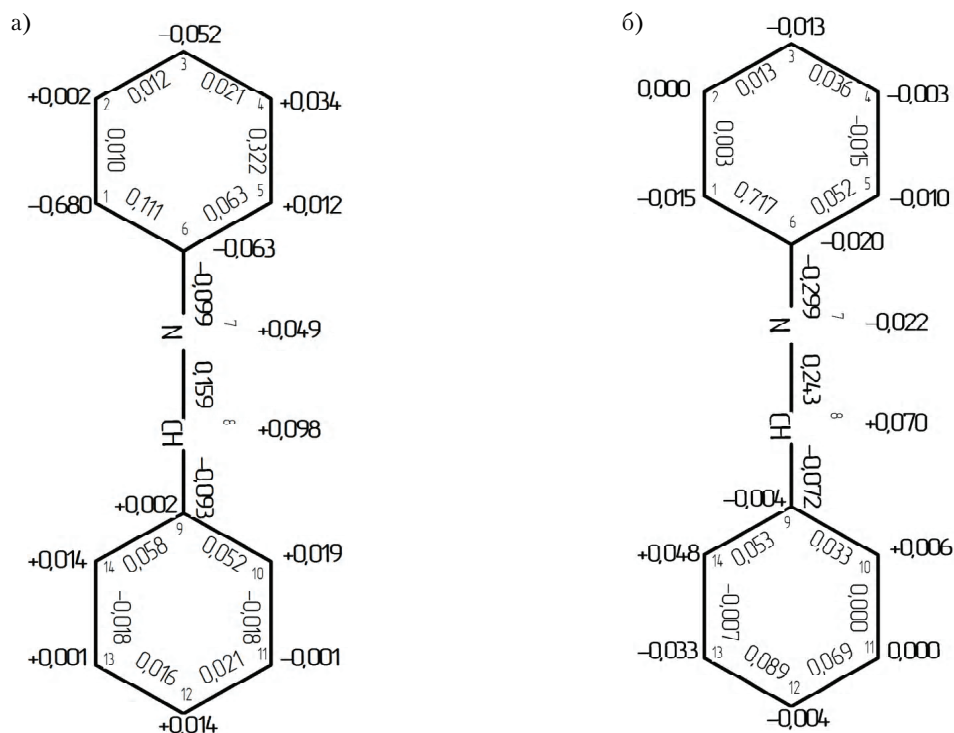
замещенных бензальдегида с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , действительно в спектрах комплексов появляется новая длинноволновая полоса в районе 440 нм, что отвечает  $\lambda = 2,8$  эВ. Как видно из чисел локализации (рис. 2 и 3), представленных на молекулярных диаграммах, первый электронный переход молекулы бензилиденанилина в основном локализован на мета- и орто-атомах анилинового ядра и азометиновом мостике; в катионе первый переход локализован на атомах 4 и 8, а второй на бензольном кольце, соседнем с атомом азота.

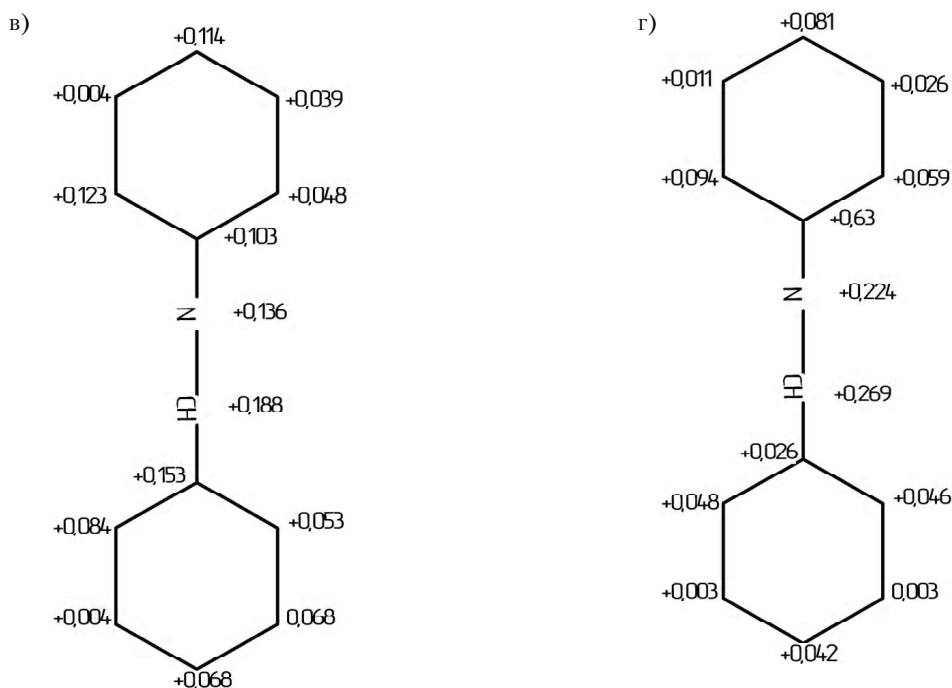
Изменение остаточных зарядов молекулы при возбуждении характеризует влияние заместителей на УФ – спектры. Из представленных данных следует, что наиболее сильное влияние на первую

Тамма – Данкова. Вычисленные значения энергий синглетных переходов хорошо согласуются с экспериментальными данными в скобках  $\lambda_1^s = 4,21$  (4,07),  $\lambda_2^s = 5,30$  (5,40) эВ.

Влияние заместителей на положение полос в спектрах оценивалось на основе изменения распределения электронной плотности незамещенной молекулы при переходе ее в соответствующее возбужденное состояние. Локализация переходов на фрагментах молекул с помощью чисел локализации А. В. Лузанова приведены на рис. 2 и рис. 3 (остаточные  $\pi$  – электронные заряды и порядки связей бензилиденанилина в основном состоянии приведены на рис. 1).

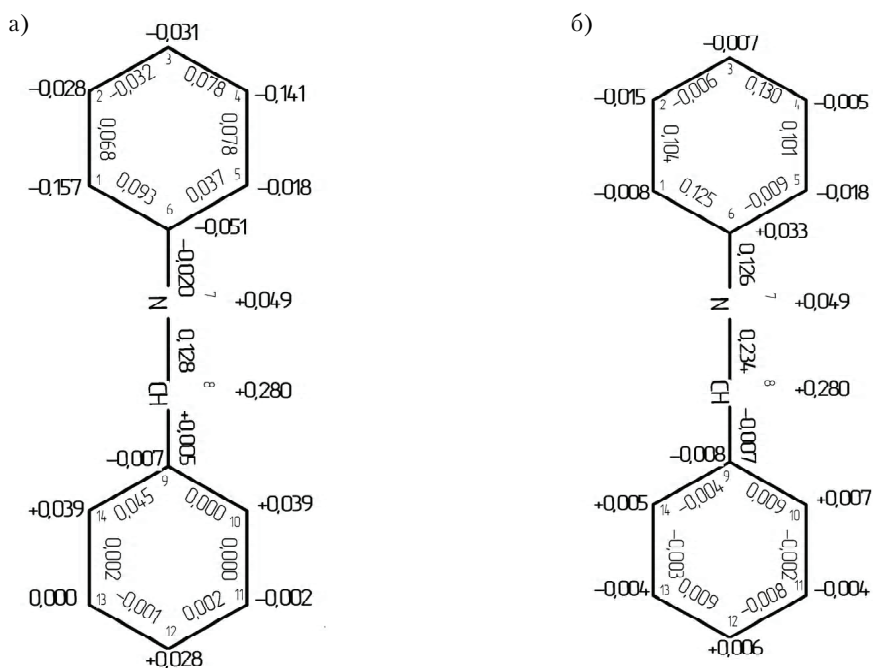
На рис. 3 приведены аналогичные величины для N-протонированной формы. Для последней энергия низших синглет-синглетных переходов составляют 3,03 и 66,17 эВ, т. е. при протонировании наиболее длинноволновая полоса бензилиденанилина должна смещаться в сторону длинных волн, а вторая полоса в сторону коротких волн, а вторая полоса в сторону корот-

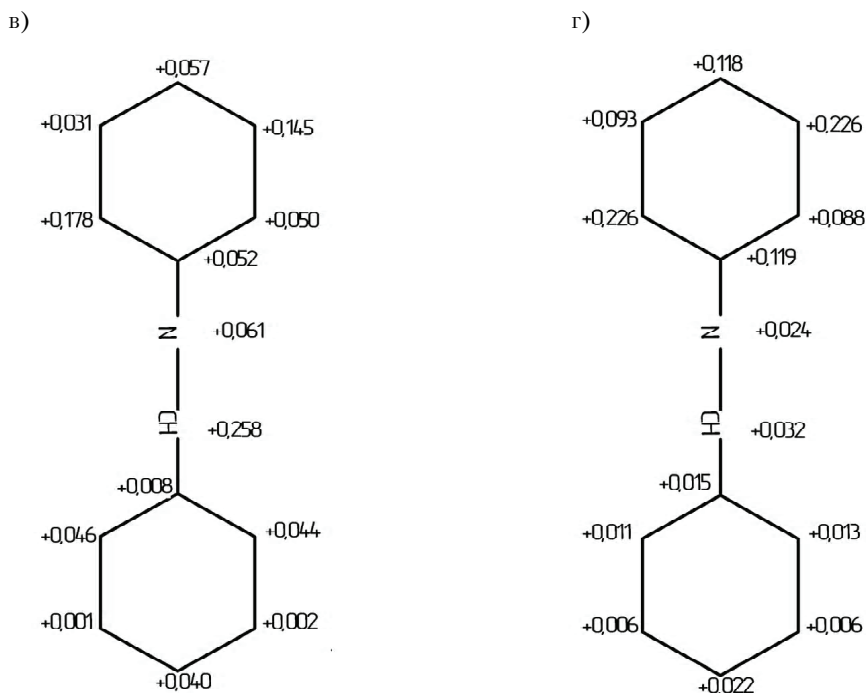




**Рисунок 2** – Изменение распределения электронной плотности  $UD^2$  бензилиденанилина при возбуждении в нижнее синглетное состояние «а» и во второе синглетное состояние «б»; числа локализаций  $D^2$  в эти электронные переходы (в  $S_1$  – «в»,  $S_2$  – «г»).

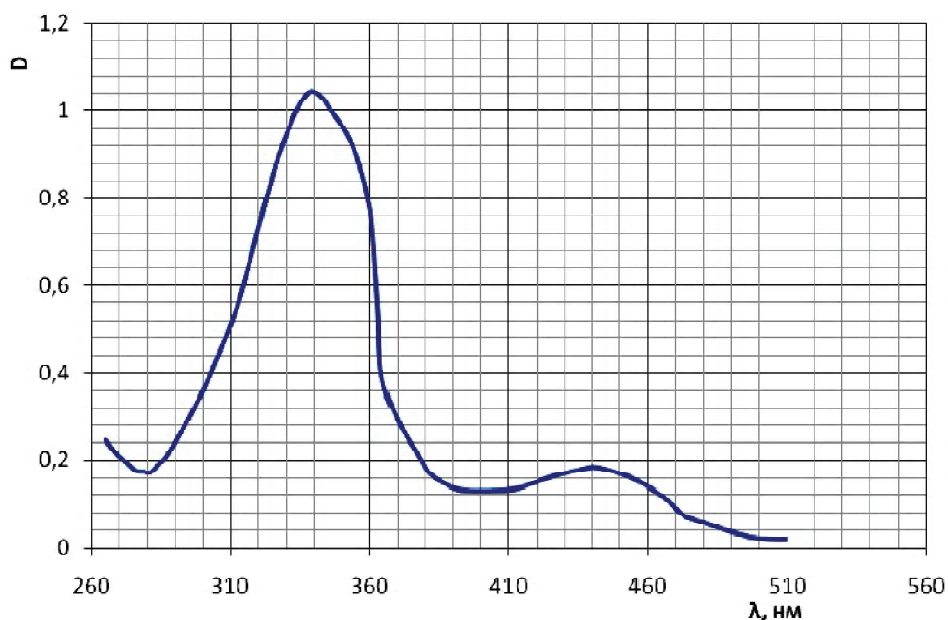
полосу поглощения в бензилиденанилине должны оказывать заместители в анилиновом ядре (большее изменение зарядов на атомах при возбуждении молекулы), в то время как на вторую полосу заместители в бензольное ядро. Эти данные отвечают данным эксперимента [6]. Необходимо отметить тот факт, что введение одного и того же заместителя в  $\pi$  – положение анилинового и альдегидного кольца должны сдвигать длинноволновую полосу в различные стороны, а вторую полосу в одну и ту же. Последние выводы не меняются при протонировании молекулы.





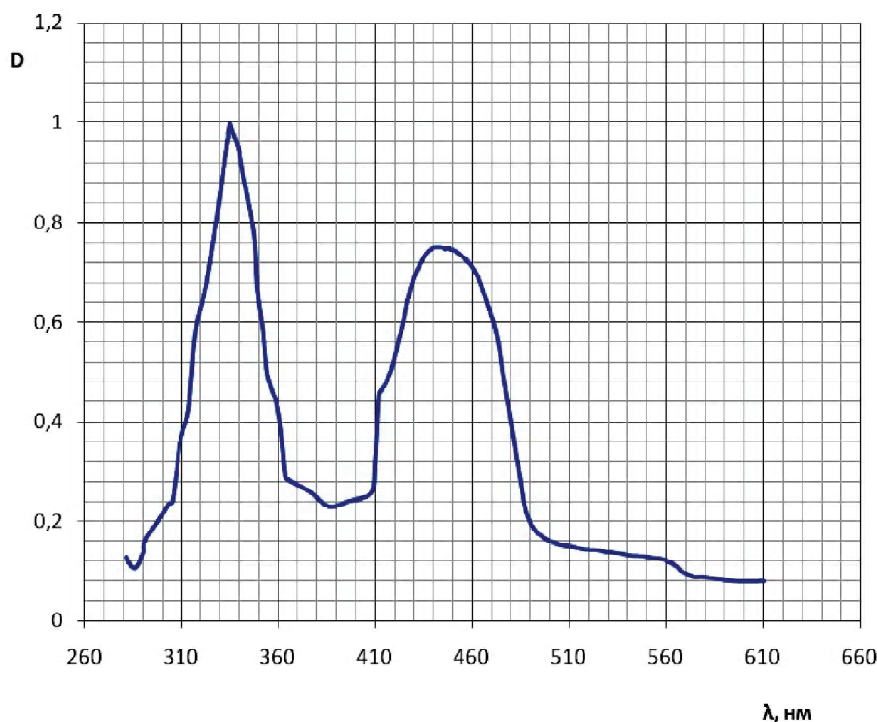
**Рисунок 3** – Изменение распределения электронной плотности  $UD^2$  бензилиденанилина при возбуждении в нижнее синглетное состояние «а» и во второе синглетное состояние «б»; числа локализаций  $D^2$  в эти электронные переходы (в  $S_1$  – «в»,  $S_2$  – «г») (протонированная форма).

Аналогичные результаты должны наблюдаться, по-видимому, и при образовании комплексов. Как видно из спектров (рис. 4 и 5) замещенных бензальдегида с ионами  $Cu^{2+}$ , действительно в спектрах комплексов появляется новая длинноволновая полоса в районе 440 нм, что отвечает  $\lambda = 2,82$  эВ.



**Рисунок 4** – Электронный спектр поглощения низкомолекулярного аналога:  
 $CH_3 - CH_2 - C_6H_4 - N = CH - C_6H_4 - N(CH_3)_2$ .

Таким образом, на сегодняшний день постоянный интерес исследователей к азометинам обусловлен широким спектром проявляемых свойств. Применение различных теоретических (квантово-



**Рисунок 5** – Электронный спектр поглощения комплекса полимера:  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-)$  с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ .

химических расчетов, моделирования молекулярной динамики, виртуального скрининга) и экспериментальных методов исследования являются своего рода гарантом успешного изучения данного класса соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилаева, Ю. А. Синтез оснований Шиффа и моделирование реакции их получения [Текст] : дис. канд. хим. наук : 02.00.03 / Корнилаева, Юлия Анатольевна. – Уфа, 2009. – 198 с.
2. Квантово химическое исследование образования комплексов ароматических оснований Шиффа с цинком [Текст] / Р. И. Махмутова, И. В. Вакулин, Р. Ф. Талипов, Э. М. Мовсумзаде // Башкирский химический журнал. – 2004. – Т. 11, № 4. – С. 5–9.
3. Безуглый, В. Д. Азотетины, свойства, применение [Текст] / В. Д. Безуглый, А. Д. Тарновский, Д. А. Жданов. – Ростов на Дону : изд во Ростовского ун та, 1967. – 115 с.
4. Малинина, З. З. Количественные закономерности и механизм образования бензилиденанилинов в органических растворителях [Текст] : дис. канд. хим. наук : 02.00.03 / Зинаида Захаровна Малинина. – Донецк : ИнФОРУ им. Литвиненко НАН Украины, 1991. – 190 с.
5. Малинина, З. З. Определение физико-химических свойств бензилиденанилинов и их полимерных аналогов в органическом растворителе [Электронный ресурс] / З. З. Малинина, О. Н. Шевченко, Ю. Ю. Малинин // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2019. – Вып. 2019-1(135) Современные строительные материалы. – С. 36–41. – Режим доступа : [http://donnasa.ru/publish\\_house/journals/vestnik/2019/vestnik\\_2019-1\(135\).pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/vestnik/2019/vestnik_2019-1(135).pdf).
6. Безуглый, В. Д. Изучение полярографическим методом реакции взаимодействия анилина с бензальдегидом и его производными [Текст] / В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Л. В. Скворцова // Кинетика и катализ. – 1965. – Т. 1V, № 4. – С. 737–740.

Получена 16.12.2019

О. М. ШЕВЧЕНКО <sup>a</sup>, З. З. МАЛІНІНА <sup>a</sup>, Ю. Ю. МАЛІНІН <sup>b</sup>  
ДОСЛІДЖЕННЯ ЗВ'ЯЗКУ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ МОЛЕКУЛИ  
БЕНЗИЛІДЕНАНИЛІНУ З ЙОГО СПЕКТРАЛЬНИМИ  
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

<sup>a</sup> ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури», <sup>b</sup> Донецьке обласне клінічне територіальне медичне об'єднання

**Анотація.** У роботі здійснена спроба встановити зв'язок електронної структури молекули бензиденаніліну з його спектральними характеристиками з метою виявлення можливості використання отриманих знань для інтерпретації впливу зміни електронної структури молекули (наприклад введення замісників) на становище смуг поглинання в УФ-спектрах. Ця частина роботи відкриває можливість цілеспрямовано вводити замісники в молекулу бензиденаніліну з метою розширення колірної гами азометинових барвників для бетону. З іншого боку, зміна електронної структури впливає на комплексоутворювальні властивості азометинів, сприяючи введенню чи виведенню *n*-електронів атома азоту азометинового угруповання з ланцюга сполучення. Для вирішення цих проблем було проведено розрахунок нижчих синглет-синглетних переходів в молекулі бензиденаніліну та його протонованої форми.

**Ключові слова:** заступник, синглет-синглетний перехід, синглет-триплетний перехід, зміна розподілу електронної щільності, електронні заряди, збуджений стан, числа локалізації.

OLGA SHEVCHENKO <sup>a</sup>, ZINAIDA MALININA <sup>a</sup>, YURIY MALININ <sup>b</sup>  
INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIP OF THE ELECTRONIC  
STRUCTURE OF A BENZYLIDENEANILINE MOLECULE WITH ITS SPECTRAL  
CHARACTERISTICS

<sup>a</sup> Donbas National Academy of Construction and Architecture, <sup>b</sup> Donetsk Regional Clinical Territorial Medical Association

**Abstract.** In this work an attempt had been made to link the electron structure of the benzylideneaniline molecule to its spectral characteristics and to make possible using the findings to interpret the effect of the changes in the electron structure of the molecule (e.g. the introduction of substitutes) on the position of absorption bands in the UV spectrum. This part of the work provides an opportunity for purposeful substitutes' introducing into the benzylideneaniline molecule in order to expand the color range of azomethine dyes for concrete. On the other hand, the change in the electron structure has an effect on the complexing properties of azomethine, contributing to the introduction or removal of the *n*-electrons of the nitrogen atom of the azomethine group from the coupling chain. To solve these problems, the lowest singlet-singlet transitions in the benzylideneaniline molecule and its protonated form were calculated.

**Key words:** substitute, singlet-singlet transition, singlet-triplet transition, change in the distribution of electron density, electronic charges, excited state, localization numbers.

**Шевченко Ольга Николаевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих ингибирующие группы.

**Малинина Зинаида Захаровна** – кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих хромофорные группы.

**Малинин Юрий Юрьевич** – кандидат медицинских наук, врач высшей категории Донецкого клинического территориального медицинского объединения. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования совокупности факторов (в частности, химических), влияющих на образование раковых опухолей.

**Шевченко Ольга Миколаївна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної хімії ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження фізико-хімічних властивостей та хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються у будівництві; синтез низко- і високомолекулярних сполук, що містять інгібуючі угруповання.

**Малініна Зінаїда Захарівна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри прикладної хімії ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: теоретичні та експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей і хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються в будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять хромофорні угруповання.

**Малінін Юрій Юрійович** – кандидат медичних наук, лікар вищої категорії Донецького клінічного територіального медичного об'єднання. Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження сукупності факторів (зокрема, хімічних), що впливають на утворення ракових пухлин.

**Shevchenko Olga** – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physicochemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds including inhibitory groups.

**Malinina Zinaida** – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physico-chemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds, which includes chromophoric groups.

**Malinin Yuriy** – Ph. D. (Medical Sciences), doctor of the highest category of the Donetsk Regional Clinical Territorial Medical Association. Scientific interests: theoretical and experimental investigations the combination of factors (eg, chemical) that affect the formation of cancerous tumors.