

М. А. Кудинова, Е. И. Майборола, Ю. Л. Сломинский,
А. И. Толмачев

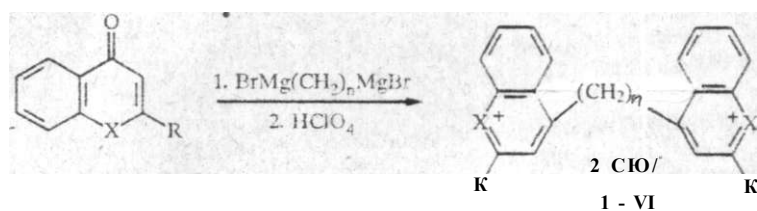
ПИРИЛОЦИАНИНЫ

31*. БЕНЗОПИРИЛОКАРПОЦИАНИНЫ С МОСТИКОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ХРОМОФОРЕ

Синтезированы соли 4,4'-тетраметилен- и 4,4'-пентаметилсен-бис-флавиля, их серо- и селенсодержащие аналоги. На основе этих солей получены триметинцианиновые красители с этиленовыми и триметиленовыми мостиковыми группировками в хромофоре. Проанализированы факторы, влияющие на окраску этих красителей.

Углеводородные мостиковые группировки в хромофоре полиметиновых красителей могут не только влиять на их спектрально-люминесцентные свойства, но и резко повышать их термическую и фотохимическую стабильность. В ряду производных азотсодержащих гетероциклов циклизация хромофора мостиковыми группировками описана для красителей с различной длиной полиметиновой цепи, содержащей от трех до одиннадцати метановых групп [2, 3]. Напротив, в ряду пирило- и бензопирилоцианинов до настоящего времени были описаны только пеликарбоианины с полиметиновой цепью из семи и большего числа метановых групп [4—6], в то время как три- и пентаметинцианины оставались неизвестны.

Задачей настоящей работы является разработка синтеза бензоппило-4-карбоцианинов и их гетероаналогов, трехметиновый хромофор которых замкнут этиленовой либо триметиленовой мостиковой группировкой. С этой целью при действии на 2-т/;^т-6\тилхромой, флаван, его тио- и селеноаналоги реактива Гриньяра, полученного из 1,4-дибромбутана и 1,5-дибромпентана, синтезированы соли полиметилен-бис(бензопирилия), бензотио-бензоселенопирилия]—VI:



IK - C(Ci3)3, II—IV K - C6H3; I, II, IV, VI n - 4, III, V n - 5; I—III X - O;
IV, V X - S; VI X - Se

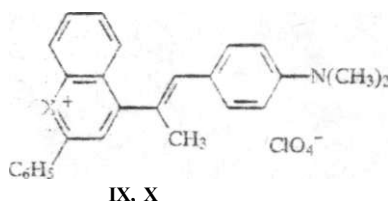
Кроме приведенных бис-солей тем же методом в качестве модельных соединений получены перхлорат 4-этилфлавиля VII и его серсодержащий аналог VIII [7].

* Сообщение 30 см. [11 •

VIIХ-O; VIII X-5

На примере бис-флавиловой соли II показано, что при ее получении применение вместо реактива Гриньяра соответствующего дилитиевого производного не дает преимуществ. Строение полученных солей подтверждено данными электронной и ПМР спектроскопии. В электронных спектрах всех 2-фенилзамещенных бис-катионов наблюдаются полосы поглощения в области 390...410 нм, молекулярные коэффициенты поглощения которых, как и следовало ожидать, выше, чем у соответствующих монокатионов, например, у солей VII, VIII почти в 2 раза. В спектрах ПМР бис-солей кроме сигналов ароматических протонов наблюдаются сигналы протоннов метиленовых групп полиметиленовых цепочек.

Замещение метальных групп в солях 4-метилфлавилия и 4-метилтиофлавилия алкильными снижает их активность по отношению к электрофильным агентам. В отличие от 4-метилпроизводных, которые легко образуют разнообразные полиметиновые красители [18, 9], из 4-этилпроизводных VII, VIII удалось синтезировать только красители-стирилы IX, X при реакции этих солей с α -диметиламинобензальдегидом. Получить из этих солей симметричные карбоцианины не удалось при действии на них ни триэтилортоформиата, ни диэтоксиметилацетата.



IX, X

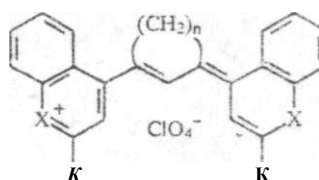
IX X - O. Амр; 698 нм (6У0), 1?Г 4.81 (5.06)*;

X X - 5, Атал 738 нм (733), 4,67 (5,04)

Все полученные бис-соли I—VI также не реагируют с триэтилортоформиатом. Однако при действии на соли I—IV диэтоксиметилацетата, обладающего более высокой электрофильностью, удалось получить карбоцианины IX—XIV, содержащие ди- и триметиленовые группировки в хромофоре.

$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{OEt})_2$

AcOH, Ac:0. Py
фМР, АсоО"



XI - XVI

XI K - C(CH₃)₃; XII—XVI K - Сбй5; XI, XII, XIV. XVI г - 2; XIII, XV п - 3; XI—XIII X - O;
XIV, XV X - 5; XVI X - 5e

* Для растворов в CH₂O₂, в скобках приведен!.: данные для аналогов с незамещенным хромофором.

** Для солей V и VI только ДМФА.

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений I—VII, X—XV*

Соединение	Брутто-формула	Гпл. °С	Выход, % (метод)	Соединение	Брутто-формула	Гпл. °С	Выход, % (метод)
I	C ₂₀ H ₂₁ ClN ₃ O ₂	268...270	18	IX	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	165. .166	37
II	C ₂₄ H ₂₇ ClN ₃ O ₂	216...218	95 (А) 35 (Б)	X	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₂ N ₃ O ₂	172. .173	36
III	C ₃₅ H ₃₀ O ₃	234...235	87	XI	C ₃₃ H ₃₃ O ₃	243. .244	71
IV	C ₃₄ H ₂₇ O ₃	230...231	91	XII	C ₃₅ H ₂₅ O ₃	224. .225	75
V	C ₃₅ H ₂₀ Cl ₂ N ₃ O ₂	201...203	55	XIII	C ₃₆ H ₂₇ O ₃	226... 227	31
VI	C ₃₄ H ₂₈ Cl ₂ N ₃ O ₂	175 (с разл.)	70	XIV	C ₃₅ H ₂₅ Cl ₂ N ₃ O ₂	279. .280	96
VII	C ₁₇ H ₁₅ O ₃	183. .184	35	XV	C ₃₆ H ₂₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	169. .170	77

* Соединения I—VI кристаллизуют из смеси уксусная кислота — ацетонитрил. 2 : 1; VII—X — из ледяной уксусной кислоты; XI—XV — из уксусной кислоты.

Оказалось, что те же красители, причем более легко, образуются при действии на указанные соли диметилформамина, а тиофлавилокарбоцианин XIII, содержащий триметиленовую группировку, удалось получить только с использованием этого реагента. На основании спектральных данных (появления полосы поглощения с максимумом при 890 нм) можно заключить, что с диметилформамидом реагирует и селенофлазилиевая соль VI, однако соответствующий краситель XVI в аналитически чистом состоянии выделить не удалось. Факт образования красителей с циклическими группировками в хромофоре однозначно следует из данных спектров ПМР, которые, из-за низкой растворимости красителей в обычных растворителях, удалось получить только для некоторых из них в растворе деитеронитробензола, где сигналы ароматических протонов соединений не всегда прослеживаются. Наиболее полный спектр получен для 2.2'-ди-трет-бутилзамещенного бензопирилокарбоцианина XI, δ 1,39 (8H, c, C(CH₃)₃), 3,06 (4H, c, CH₂), 6,95 (2H, c, в-И ядер), 7,45 (2H, т, 6-Н), 7,63 (2H, т, 7-Н), 8,05 (2H, д, 8-Н), 8,60 м. д. (1H, c, СН-хромофора). В спектре ПМР флавилоцианина с триметиленовым мостиком XIII наблюдается сигнал СКг-групп, примыкающий к хромофору, который расположен в более сильном поле при 2.86 м. д. (4H, дублет триплетов) и сигнал среднего метиленового звена мостика при 2.45 м. д. (2H, м). В тех же областях находятся сигналы указанных групп в спектре тиофлавилокарбоцианина XIV. Расположение сигнала СЩ-групп этиленового мостика по сравнению с сигналом соответствующих СЩ-групп триметиленового мостика в более

Таблица 2

Характеристики длинноволновых полос поглощения растворов красителей XI—XVI в хлористом метиле *

Соединение	λ-тах "м	ε*	Соединение	λ-тах "м	ε*
XI	731 (665)	5,17 (5,46)	XIV	862 (800)	5,07 (-)
XII	790 (715)	5,14 (5,31)	XV	839 (800)	4,46 (-)
XIII	767 (715)	4,72 (5,31)	XVI	890 (845)	- (-)

* В скобках; приведены соответствующие характеристики аналогичных триметилцианинов с незамкнутым хромофором (по данным [10, 11]).

слабом поле может служить указанием его более сильного электронодонорного влияния на хромофор красителя.

В табл. 2 данные электронных спектров синтезированных красителей сопоставлены с соответствующими характеристиками аналогичных триметилцианинов с незамкнутым хромофором [10, 11].

Как видно из приведенных данных, карбоцианины с циклическими группировками окрашены глубже своих аналогов с незамкнутым хромофором, причем этиленовые группировки оказываются более эффективными, чем триметиленовые. Интенсивность полос поглощения красителей, содержащих циклы, наоборот, ниже, чем их аналогов с незамкнутым хромофором. Из сопоставления значений для флавилоцианинов XII и XIII следует, что триметиленовый мостик вызывает более резкое падение интенсивности, чем этиленовый. Углубление окраски, как и падение интенсивности поглощения под влиянием мостиковой группировки может быть объяснено пространственными затруднениями, которые, несомненно, имеются во всем ряду этих красителей. Однако на стерический эффект группировок накладывается их электронное влияние, которое, как и стерический эффект, приводит к углублению окраски. Именно за счет этого эффекта, обусловленного в случае пятизвенного цикла замыканием простой связью металлических групп, участвующих в общей системе сопряжения, и объясняется больший батохромный сдвиг под влиянием этиленового мостика, вызывающего меньшие стерические помехи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения соединений I—XVI измерены на спектрофотометре Зреког М-40. Спектры соединений I—VIII измерены в ацетонитриле с добавкой 20% хлорной кислоты, а IX—XVI — в хлористом метиле, стабилизированном 1% абсолютного этанола.

Чистоту препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках 51:101 1ГУ-254. Элюент ацетонитрил. Спектры ПМР измерены на спектрометрах Вгикег У'Р-200 с рабочей частотой 200, 132 МГц, в СГзСООП (соединения I—VI) и Дегаш-200 с рабочей частотой 200 МГц в нитробензоле-05 (соединения XI—XIV) при 25 °С; внутренний стандарт — ГМДС.

Данные элементного анализа на С, Н, Сl, 5 и 5е соответствуют вычисленным.

Дипсрхлорат 4,4'-тетраметилс-бис-флавилия (II). А. К раствору 2,2 г (10 ммоль) флавона в 70 мл безводного эфира при перемешивании прикапывают раствор реактива Гриньяра, полученный из 0,5 г (0,02 г-атом) металлического магния и 2,16 г (10 ммоль) 1,4-дибромбутана в 10 мл абсолютного эфира. После добавления раствора реакцию смесь нагревают 2 ч при 40 °С, растворитель удаляют в вакууме и при охлаждении до 0 °С прибавляют сначала 2 мл 57%. а затем 15 мл 20% хлорной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром и получают соль II. УФ спектр, $\lambda_{\text{гал}}$ («е»): 248 (4,58); 388 нм (4,92). Спектр ПМР: 1,9 (4H, с, /3-СН), 3,3 (4H, с, а-СН), 7,29-8,13 (18H, м, Аг—Н), 8,22 м. д. (2H, с, /?-Н)

Б. К раствору 4,4 г (20 ммоль) флавона в 140 мл абсолютного эфира при перемешивании в атмосфере аргона прикапывают 1,4-дильтийбутан, полученный из 0,37 г (0,053 г-атом) лития и 2,2 г (10 ммоль) 1,4-дибромбутана и 5 мл абсолютного эфира при -10 °С. При этой же температуре выдерживают реакцию смесь 1 ч, а затем 2 ч при 23 °С. Отгоняют растворитель и к остатку при охлаждении прибавляют 2 мл 57%, а затем 15 мл 20% хлорной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром, водой, эфиром и получают соль II (см. табл. 1).

Дипсрхлораты 4,4'-тетраметилс-бис(2,2'-н|р№!-бугилбе11301ирилии) (I), -тиофлавилия (IV), -сслепфлавилии (VI); 4,4'-пентаметилс-бис-флавилия (III), тиофлавилия (V) получают аналогично соединению II методом А, но в случае соли I в качестве растворителя для 2-трет-бутилхромона использовали моноглим, а в случае солей IV, VI — тетрагидрофуран. Соединение I: УФ спектр, $\lambda_{\text{гал}}$ (1ег): 243 (4,81); 327 нм (4,53). Спектр ПМР: 1,26 (18H, с, С(СНз)з), 1,8 <4H, с, /3-СНг), 3,3 (4H, с, а-СНг), 7,6 ..7,95 (10H, м, Аг—Н), 8,15 м. д. (2H, д, /3-Н). Соединение III: УФ спектр, $\lambda_{\text{гал}}$ (1ёЕ): 248 (4,68), 387 нм (4,99). Спектр ПМР: 1,55 (2H, м, у-СН), 1,72 (4H, м, /3-СНг), 3,19 (4H, т, а-СНз), 7,25...8,20 м. д. (20H, м, Аг—Н). Соединение IV: УФ спектр, $\lambda_{\text{гал}}$ (О'е): 264 (4,70), 391 нм (4,61). Спектр ПМР: 1,98 (4H, с, /?-СНз), 3,35 (4H, с, а-СНз), 7,2...8,18 (18H, м, Аг—Н), 8,48 м. д. (2H, с, /3-Н). Соединение V: УФ спектр, $\lambda_{\text{гал}}$ (186): 265 (4,77), 390 нм

(4,3). Спектр ПМР: 1,72 (6H, м, ν -CH₂), 3,33 (<4H, т.Я-СНг), 7,24...8,50 м. д. (20H, м, Аг—Н). Соединение VI: УФ спектр, Асах ОгЕ): 272 (4,48), 407 нм (4,44). Спектр ПМР: 1,96 (4H, с, ν -СНг), 3,33 (4H, с, сг-СШ). 7,20...8,80 (18H, м, Аг—Н), 8,49 м. д. (2H, с, ν -Н).

Перхлорат 4-этилфлавилия (VII) получают аналогично соединению II из флавона и бромистого этила. В качестве растворителя для флавона использован бензол. УФ спектр. Атгх (1@e) : 248 (4,39), 388 нм (4,37).

Перхлорат 4-[1-метил-2-(4-диметиламин)этил]флавилия (IX). Смесь 334 мг (1 ммоль) VII, 149 мг (1 ммоль) л-диметилминобензальдеида и 3 мл уксусного ангидрида нагревают 15 мин при 135 °С. Краситель отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром.

Перхлорат 4-Ц-метил-2-(4-диметиламинофенил)этил]тиофлавилия (X) получают аналогично IX из соли VIII.

Перхлорат 3-[(2-пропил-6-тигилхромеин-1-иден-4)-1,3-диметиленпропи-1-ил-1]-2-н-рет-бутилхромилия (XI). Смесь 0,12 г (0,22 ммоль) соли I, 70 мг (0,46 ммоль) диэтоксиметилацетата, 0,12 г (0,15 ммоль) пиридина и 1 мл смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом нагревают 30 мин при 130 °С. Краситель отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром.

Карбоцианины XII, XIII, XIV получают аналогично XI из солей II, III и IV соответственно, но нагревают 1,5 ч.

Перхлорат 3-[(тиофлавенилиден-4)-1,3-триметилпропи-1-ил-1]-тиофлавилия (XV). Смесь 0,11 г (0,15 ммоль) соли V, 23 мг (0,3 ммоль) диметилформамида и 0,5 мл уксусного ангидрида кипятят 2 мин. Краситель осаждают 20% хлорной кислотой, отфильтровывают, промывают эфиром, уксусной кислотой, эфиром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Деревянка Н. А., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 345.
2. Сломинский Ю. Л., Дядюта Г. Г., Ушенко И. К., Радченко И. Д., Толмачев А. И. // Укр. хим. журн. — 1974. — Т. 40. — С. 1163.
3. Толмачев А. И., Сломинский Ю. Л., Кудинова М. А. // Успехи научн. фотофизики. — 1984. — Т. 22. — С. 12.
4. Ищенко А. А., Кудинова М. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ЖОрХ. — 1986. — Т. 22. — С. 170.
5. Сломинский Ю. Л., Смирнова А. Л., Кудинова М. А., Ефименко // И., Толмачев А. И. // Укр. хим. журн. — 1978. — Т. 44. — С. 838.
6. Кудинова М. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ХГС. — 1981. — № 1. — С. 117.
7. А'аШпабе 5А., Лакашит П., Ка(о 5., Кишо Т. // I. СЪет. Кех. 5упбр. — 1990. — N 2. — " P. 50.
8. ШитвегЯ, ТобеШ. // Неу. СЫт. Ас(а. — 1957. — Вй 40. — 5. 1305.
9. Толмачев А. И., Кудинова М. А. // ХГС. — 1969. — № 5. — С. 804.
10. Толмачев А. И., Деревянка Я. А., Ищенко Л. А. // ХГС. — 1982. — № 9. — С. 1173.
11. Толмачев А. И., Кудинова М. А. // ХГС. — 1971. — № 7. — С. 924.