

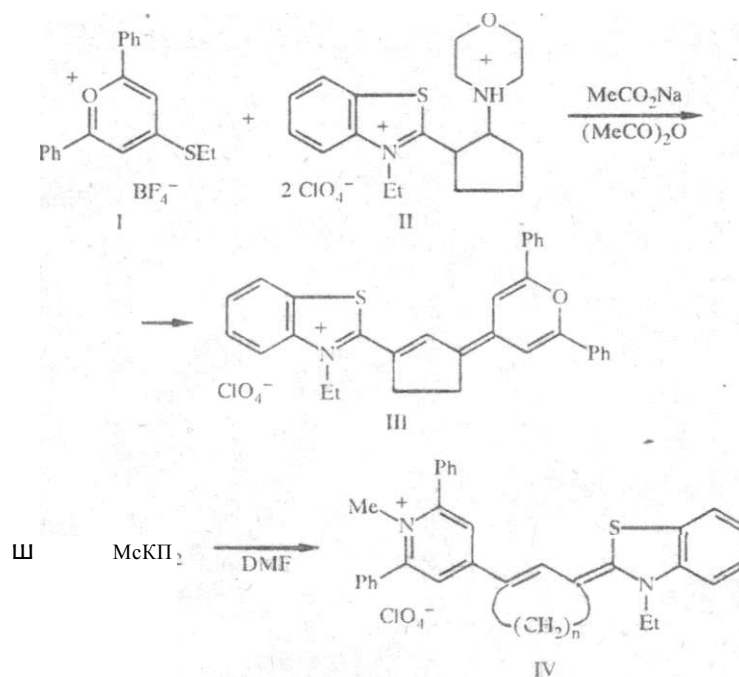
М. А. Кудинова, Е. И. Майборода, Ю. Л. Сломинский,
А. И. Толмачев

ПИРИЛОЦИАНИНЫ

34*. ПИРИЛОКАРБОЦИАНИНЫ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ С МОСТИКОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ХРОМОФОРЕ

Получены несимметричные карбоциамны с мостиковыми группировками в хромофоре, содержащие остатки пирилия, бензотиазолия и пиридиия. Проанализировано электронное и стерическое влияние мостиковых группировок на спектральные свойства красителей, обладающих высокой электронной асимметрией. Строение полученных соединений подтверждено данными электронной спектроскопии и спектроскопии ПМР.

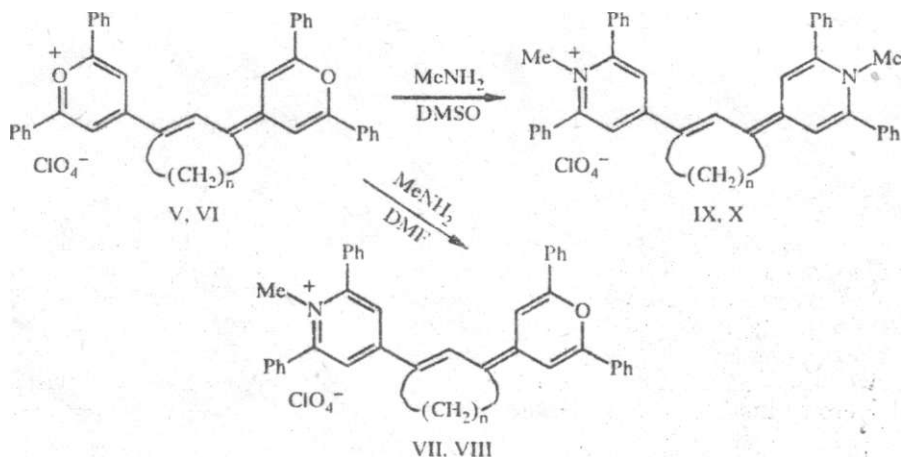
Тримстицианины симметричного строения с мостиковыми группировками в хромофоре, построенные из азотсодержащих гетеродик давно известны [21. Недавно нами описаны подобные красители производные пирилия и тиопирмлия [1, 3]. До настоящего времени несимметричных карбоцианинов с мостиковыми группировками в хромофоре были известны красители, содержащие в молекуле наряду с бензотиазолием только бензоксазольный остаток (II), т. е. фрагменты, которые различаются по электронодонорности. В силу небольшой разницы симметрии этих красителей значения их максимумов поглощения совпадали, либо незначительно отклонялись от величины полусуммы максимумов поглощения соответствующих красителей симметричного строения (т. е. для них практически отсутствовали девиации). В п.



* Сообщение 33 см. 11].

проводимых нами систематических исследований в области полиметиновых красителей с мостиковыми группировками в хромофоре в настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние мостиковых группировок на спектральные свойства карбоцианинов, обладающих высокой электронной асимметрией. С этой целью были синтезированы карбоцианины строения III, IV, VII, VIII, содержащие остатки пирилия, бензотиазолия и пиридиния. Тиа-2,6-дифенилпирило-4-карбоцианин с этиленовой мостиковой группой в хромофоре (III) получен конденсацией тетрафтсрбората 2,6-дифенил-4-этилмеркаптопирилия (I) с бензотиазолиевой солью строения II, которая синтезирована аналогично ее М-метильному аналогу [4]. Краситель III при действии на него метиламина превращен в соответствующий несимметричный тиapiриДОкарбоцианин IV.

Несимметричные пирилопиридокарбоцианины VII, VIII с этиленовой и триметиленовой мостиковыми группами в хромофоре удалось получить обработкой пирилоцианинов V, VI [1] метиламином в растворе ДМФА. При взаимодействии тех же реагентов, но в среде ДМСО, происходит превращение в пиридинисвые ядра обоих пирилиевых остатков пирилоцианинов, в результате чего получены иридоцианины симметричного строения IX—X. Такое различие вызвано тем, что в молекуле образующегося первоначально красителя несимметричного строения положительный заряд сосредоточен преимущественно на остатке азотистого гетероцикла, что снижает реакционную способность молекулы, а в среде ДМСО, очевидно, в силу его большей полярности и нуклеофильности [5] пирилиевые соли превращаются в пиридиниевые значительно легче, чем в среде ДМФА [6]

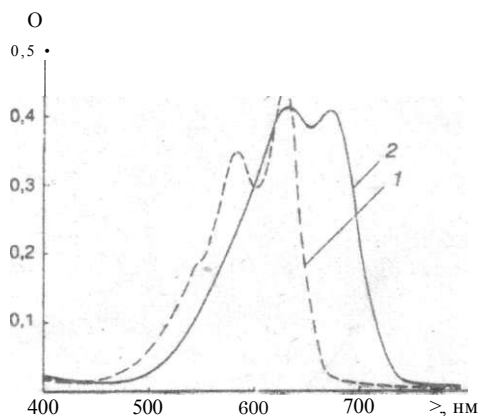


Строение синтезированных триметинцианинов симметричного и несимметричного строения подтверждено спектрами ПМР и согласуется с данными их электронных спектров поглощения. Из закономерностей в спектрах ПМР отметим, что у пирилоцианинов симметричного строения IX, X, как и у симметричных пирилоцианинов V, VI [1], вследствие небольшой (в шкале времени ЯМР) скорости вращения вокруг связей между гетероостатками и замкнутым мостиковой группой хромофором наблюдается неравноценность двух пар $\frac{1}{3}$ -протонов пиридинисвых остатков (δ 6,51 и 7,05 м. д. для IX и <3 6,75 и 6,98 м. д. для X). Напротив, у карбоцианинов несимметричного строения VII, VIII такая неравноценность наблюдается только для $\frac{1}{3}$ -протонов пирилиевых остатков (δ 6,46 и 6,98 м. д. для VII и δ 6,82 и 7,21 м. д. для VIII), а для пиридиниевых сигналы двух $\frac{1}{3}$ -протонов сливаются в один общий (δ 7,42 м. д. для VII и 7,77 м. д. для VIII). Возможно, это объясняется понижением порядка связи между их пиридиниевыми остатками и замкнутым мостиковой группой хромофором вследствие электронной асимметрии молекул красителей. Два сигнала $\frac{1}{2}$ -протонов пирилиевых

Ъ

остатка наблюдаются и в спектре ПМР тиапирилокарбоцианина строения II (д. 6,65 и 7,25 м. д.).

В табл. 1 кроме данных спектров ПМР приведены характеристик длинноволновых полос в электронных спектрах поглощения синтезированных красителей. Из сопоставления этих величин с соответствующими характеристиками для аналогичных триметинцианинов с незамкнутым хромофором (тиапирилокарбоцианина IIIa, тиапирилокарбоцианина IYa [7] и пирилопиридокарбоцианина УПа [5]) следует, что подобно триметинцианинам симметричного строения III у триметинцианинов, построенных и гетероостатков, различающихся по электронодонорности, циклически группировки вызывают углубление окраски, причем и в данном случае этиленовая группа оказывает больший эффект, чем триметиленовая. Подобно пирилокарбоцианинам симметричного строения II) введены этиленового мостика в несимметричный пирилопиридокарбоцианин VI сопровождается ростом интенсивности полос поглощения, а триметиленового — ее падением, что связано с появлением пространственных затруднений молекуле. Однако следует подчеркнуть, что, хотя и сохраняется качественное сходство во влиянии мостиковых групп на смещение полос поглощения и изменение их интенсивности в ряду карбоцианино симметричного и несимметричного строения, в количественном отношении эффект должен быть различным. Это проявляется в некотором росте под влиянием мостиковых групп девиации красителей VII, VIII и III рассчитанной как по значениям $\lambda_{T,x}$ (что более строго), так и по первым моментам полос IIIa и Ом, табл. 1), по сравнению со значениями девиации для их аналогов с открытой полиметиновой цепью IIIa и Вм для аналогов VII (или VII) и III соответственно равны 87, 77,2, 0,5, 18,7) [7]. Изменение величин девиации может быть обусловлено изменением асимметрии красителей под влиянием электронного эффекта мостиковых группировок (в первую очередь этиленовой) или вызываемыми ими стерическими помехами копланарному расположению молекулы. Так как молекула карбоцианинов несимметричного строения порядка связи хромофора, примыкающей к более электронодонорному гетероциклическому остатку, понижена, то под влиянием стерических помех, вызываемых мостиком, указанный гетероостаток имеет возможность повернуться на больший торсионный угол к остальной части молекулы, чем соответствующем красителе симметричного строения. С последним, вероятно, связано большее возрастание величин девиации под влиянием триметиленового мостика, чем этиленового (красители VII и VIII). В пользу допущения об увеличении электронной асимметрии триметинцианинов несимметричного строения под влиянием углеводородных мостиковых групп говорит сравнение формы кривой поглощения красителя III и его аналога с незамкнутым хромофором XI [7] (рис.). Известно, что



Спектры поглощения $\text{CH}_2\text{C}^{\wedge}$: 1 — тиапирилокарбоцианина XI, 2 — его аналога III ($C = 5.2 \cdot 10^{-6}$ г/л)

Таблица 1

Характеристика синтезированных соединений

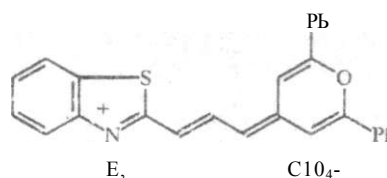
Соединение	Брутто-формула	Тдлг*с	Электронный спектр. Ашлг*мк-В (6) (СН ₂ С ₂)	ч нм	м нм	Ом, нм	Спектр ПМР, О. М. д. (СР ₃ СГ"О"!) №	Выход. %
III*	С ₄ Н ⁶ С ³ О ₃	С ⁶ ыше 256	630 (4,898), 673 (4,889)	12,0	624,3	41,7	1,46 (3Н, т, СНз), 2,76 (211, м, СШ цикл.), 2,96 (211, м, СНг цикл.), 4,51 (2Н, к, СИг), 6,65 (1Н, д. /3-Н пирил. ядра), 7,25 (ОН, д, /3'-Н пирил. ядра), 7,29.. 7,88 (1411, м, Лг-Н), 7,90 (111, с, мезо-Н)	62
IV*	С ₃₂ Н ₂ >С ¹¹ <45	140...141	652 (4,870)	14,0	633,2	6,7	1,29 (3Н, т, СНз), 2,77 (411 м, СНг), 3,34 (3Ц, с, СНз), 4,16 (211. к, СНг), 7,00...7,31 (6Н. м, Лг-П), 7,56 (1011. м, Лг-Н), 7,73 (Н, с, лмо-Н)	67
VII*	С ₄₀ Н ₃₁ С1МО ₅	195...196	644 (4,847)	96,0	616,5	92,0	2,71 (411, м, СП ₂), 3,46 (311, с, СНз), 6,46 (11, д. /3-Н пирил. ядра), 6,98 <Н,д, /3'-Н пирил. ядра), 7,35 (611, м, Лг-Н). 7,42 (2Н, с, /3-П пирид. ядер), 7,59 (1011. м, Лг-Н), 7,75 (411, ч, Лг-Н), 7,86 (П, с, МСЗО-Н)	89
VIII	С ₄₁ Н ₃₃ С1Ж ₅	198..200	607 (4,395)	101,5	589,0	94,6	2,01 (211, м. СНг центр.), 2,48 (411, м. СН ₂ >. 3,48 (3Н, с, СНз), 6,82 (11, д. (1-И пирил. ядра), 7,21 (П, д, /3'-Н пирил. ядра). 7,40 (711, м, Лг-Н), 7,60 (911, м. Лг-Н). 7,77 (211. с, /3-П пирид. ядер), 7,83 (411, м, Лг-Н), 7,92 (П, с, мезл П)	88
V IX.	С ₄ , Н ₃₅ Ш ₃ О ₄	173...174	721 (5,092)		682,4		2,78 (411, м, СНг), 3,48 (611. с, СНз). 6,51 (211. д, /3-Н ядер), 7,05 (211, д, /3'-Н ядер). 7,38. 7,60 (1711, м, Лг-Н), 7,78...7,90 (3Н, м, Лг-П), 7,93 (И, с, мезо-У)	85
I' Б *	С ₄₂ Н ₃₇ С1М ₂ О ₄	158. .160	687 (4,984)		660,9	-	1,98 (211, м, СНг центр.), 2,55 <411 м, СНг), 3,65 (611, с, СНз), 6,75 (211, д. /3-Н ядер). 6,98 (211, д. р'-П ядер), 7,47 (4Н, м, Лг-П), 7,58 (1211, м, Лг-Н), 7,92 (411. м, Лг-П), 7,93 (П. с, ллж-Н)	89

Для незамещенных в цепи аналогии Ша Дня\ 588. 625. 1с Г 4.91. 5.00:

IV! - Дглч 585. 18 с 5.10; У1а — Ятах 578. 1в Е 4.8!.

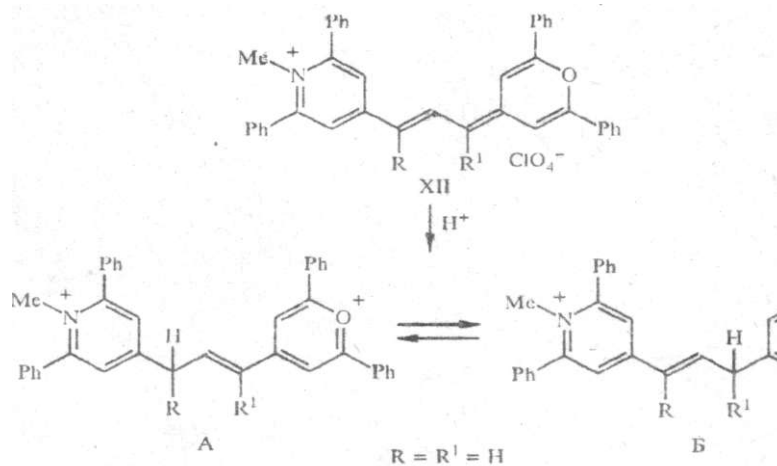
Значения м. д. определяли по центру мультиплетов.

ростом электронной асимметрии полиметиновых красителей* электронных спектрах увеличивается вероятность переходов на ко- ные подуровни (8)]. Как видно из рисунка, у красителя XI (кривая интенсивным является переход без изменения колебательного ю числа, а у красителя III (кривая 2), наоборот, с его изменением.



В отличие от приведенных примеров для тиопиридокарс введение этиленового мостика (краситель IV) вызывает не рост, величины девиации, рассчитанной как по максимуму поглощения первому моменту полос ($\Delta \lambda_{\text{Яшх}} = \sim 5 \text{ нм}$; $\Delta \lambda_{\text{Ом}} = -7,4 \text{ нм}$), т. е. в IV порядок связи, по которой происходит поворот между бензот* остатком и хромофором, не ниже (как в III), а выше полуторного.

Все синтезированные несимметричные пирилоцианины при ра в трифторуксусной кислоте протонируются с образованием дг аналогично пирилоцианинл симметричного строения как со, циклические группировки [1], так и без них [9], причем в рассма- случае вследствие протонирования по различным а-положениям : возможно образование дикатионов двух типов:



Из приведенных в табл. 2 спектральных данных видно, что дикатионов, образующихся из красителей типа VII и VIII, н; полосы, характерные для катиона 1,4-диметил-2,6-дифени, ($\lambda_{\text{Яшх}} = 298 \text{ нм}$, $\epsilon = 4,135$), и полосы в области $\sim 410 \text{ нм}$, анало! которые содержатся в спектрах дикатионов, образующихся нировании симметричных пирилоцианинов V и VI, и отвечают 4-ликлоалкенил-2,6-дифенилпирилия. Следовательно, указаны протонируются преимущественно с образованием дикатионов результате присоединения протона к а-положению хромофора, более электронодонорным пиридиновым остатком. Расчет системы XII, выполненный в приближении ППП с параметрами и длин связей, взятых из [10], показал, что образование из не типа А сопровождается меньшей потерей общей л-энергии

Таблица 2

Электронные спектры карбоцианинок V—X в трифторуксусной кислоте*

Соединение	λ _{пик} , нм	ε
III	282, 352, 429	4,340, 4,442, 3,291
IV	296, 425	4,449, 3,765
V	282, 358, 414	4,551, 4,548, 4,703
VI	281, 353, 412	4,546, 4,583, 4,679
VII	301, 410	4,604, 4,509
VIII	299, 407	4,434, 4,299
IX	304, 407	4,624, 4,090
X	297	4,349

* Электронные спектры в трифторуксусной кислоте катионов

2,6-дифенил-4-метилпиридия — $\lambda_{\text{тах}}$ 278, 401, ϵ 4,211, 4,401;

1,4-диметил-2,6-дифенилпиридиния — $\lambda_{\text{тах}}$ 298, ϵ 4,135;

2-метил-3-этилбензотиазолия — $\lambda_{\text{тах}}$ 277, ϵ 4,006.

образование дикатиона типа Б. Расчет привел к следующим значениям общей π -электронной энергии для основного состояния катиона XII и двух подсистем А и Б с локализованным атомом углерода в одном из «-положений хромофора: $E_{\text{л}} = -2273,42$ эВ, $E_{\text{л}} = -2159,94$ эВ, $E_{\text{л}} = -2159,81$ эВ. Таким образом, потеря энергии при протонировании катиона XII при образовании дикатиона А ($E_{\text{л}} = 113,48$ эВ) на 0,13 эВ меньше, чем дикатиона Б ($E_{\text{л}} = 313,61$ эВ). Расчет для красителя III приводит к аналогичному результату: его протонирование по α -положению хромофора, соседнему с более электронодонорным бензотиазольным остатком, также сопровождается меньшей потерей π -электронной энергии системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения соединений III, IV, VII—XI измеряли на спектрофотометре Зресогй М-400. Спектры ПМР измеряли на спектрометре Вигег ЧР-2(Ю с рабочей частотой 200, 132 МГц при 25 °С, внутренний стандарт ГМДС. Чистоту препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ У-254. Элюент ацетонитрил.

Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н, Cl, N и S соответствуют вычисленным.

Таблица 3

Данные элементного анализа синтезированных соединений

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %			
	с	и	N (&)	Cl	С	и	N (5)	Cl
II	—	—	(6,51)	13,91	—	—	(6,22)	13,86
III	—	—	3,85	5,43	—	—	4,19	5,13
IV	75,14	5,09	—	5,54	75,16	5,08	—	5,40
VII	74,90	4,89	—	5,61	74,90	4,87	—	5,50
VIII	—	—	4,87	5,72	—	—	4,89	6,19
IX	—	—	4,21	5,25	—	—	4,28	5,40
X	—	—	(5,96)	6,41	—	—	(5,71)	6,34

Соединения кристаллизовали: II — из смеси этанола с водой (14 : 1), III — из ацетонитрила, VII, VIII, X — из абсолютного метанола.

Диперхлорат 2-(2-морфолиноциклонентил)-3-этилбензотиазолия (II). Растворяют при перемешивании в 50 мл абсолютного эфира 2,6 г (6,25 ммоль) перхлората 2-(2-морфолиноциклопент-1-енил)бензотиазолия, полученного аналогично [41]. К раствору добавляют 0,25 г (6,63 ммоль) боргидрида натрия и перемешивают в течение 30 мин. Затем к реакционной смеси при охлаждении медленно добавляют по каплям 2,5 мл уксусной кислоты и через 5 мин — 1,5 мл 57% хлорной кислоты. Смесь перемешивают еще в течение 1 ч и выливают в абсолютный эфир. Полученную соль отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 0,9 г (28%). СПН2.1СШ2%ОЧ5. Тпл 164...166 °С.

Перхлорат 2-[3-(2,6-дифенилпиранилиден-4)-1,3-диметилпропен-1-ил-1]-3-этилбензотиазолия (III). Смесь 0,3 г (0,59 ммоль) диперхлората бензотиазолия II, 0,114 г (0,29 ммоль) перхлората 2,6-дифенил-4-этилмеркаптопирилия, 0,05 г безводного ацетата натрия в 1 мл искусственного ангидрида нагревают до кипения в течение 2 мин. Краситель отфильтровывают, промывают эфиром.

Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.

Перхлорат 2-[3-(2,6-дифенилпиридиилиден-4)-1,3-диметилпропен-1-ил-1]-3-этилбензотиазолия (IV). Смесь 0,1 г (0,19 ммоль) карбоцианина III, 0,5 мл 7% метанольного раствора метиламина, 5 мл ДМФА выдерживают при комнатной температуре в течение 45 мин. Краситель осаждают водным раствором перхлората натрия, отфильтровывают, промывают водой, эфиром.

Перхлораты 1-метил-2,6-дифенил-4-[3-(2,6-дифенилпиранилиден-4)-1,3-диметилпропен-1-ил-1]пиридиния (VII) к 1-метил-2,6-дифенил-4-[3-(2,6-дифенилпиранилиден-4)-1,3-триметилпропен-1-ил-1]пиридиния (VIII) получают аналогично IV из пиррокарбоцианинов V и VI соответственно.

Перхлорат 1-метил-2,6-дифенил-4-[3-(1-метил-2,6-дифенилпиридиилиден-4)-1,3-диметилпропен-1-ил-1]пиридиния (IX). Смесь 0,2 г (0,32 ммоль) карбоцианина V, 2 мл 7% метанольного раствора метиламина в 5 мл диметилсульфоксида нагревают при температуре 70 °С в течение 9 мин. Обрабатывают аналогично IV.

Перхлорат 1-метил-2,6-дифенил-4-[3-(1-метил-2,6-дифенилпиридиилиден-4)-1,3-триметилпропен-1-ил-1]пиридиния (X) получают из пирилоцианина VI аналогично IX в течение 30 мин.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Объединенного фонда Правительства Украины и Международного научного фонда (грант № К2К100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудинова М. А., Майборода Е. И., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1-186.
2. Ра1. 431142, 431186 СВ I Кенс/аШ. // С. А. — 1935. — Yo1. 29. — 7841, 7842.
3. Кудинова М. А., Майборода Е. И., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1319.
- 3^4. Гапфале Е., ВеНгтап К., ЛасПС. // П. ргак!. Съеш. — 1983. — Вй 325. — 5. 811.7/^
5. Деревянко И. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ТЭХ. — 1983. — 2. — С. 169.-М-Й
6. Котику А. // Тетра)еагоп. — 1980. — Yo1. 36. — Р. 679.
7. Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 903. «Г^ П М Р * - / 2 . мирьюо-
8. Гаврилюк И. М., Кудинова М. А., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ДАН УкрССР. Сер. Б. — 1983. — № 9. — С. 28.
9. Толмачев А. И., Корнилов М. Ю., Карабах Е.-Ф. // ТЭХ. — 1976. — Т. 12. — № 6. — С. 817.-'^/
10. Заградник Р., Полак-Р. Основы квантовой химии.—М.: Мир, 1979.— 504 с.

Институт органической химии
НАН Украины, Киев 253660

• Поступило в редакцию 29.00.95