

Е.И. Майборода, Ю.Л. Сломинский, А.В. Туров^a, А.И. Толмачев.

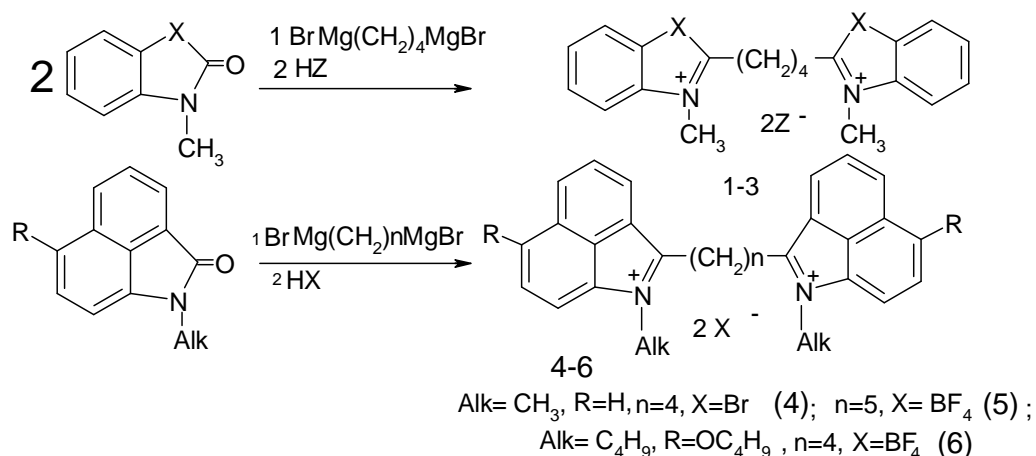
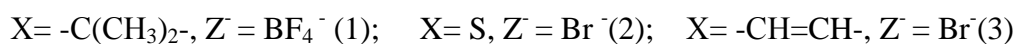
Карбоцианины- производные азотсодержащих гетероциклов с
мостиковыми группировками в хромофоре.

Синтезированы соли 2,2'-тетраметилен-бис(1,3,3-триметил-3Н-индолия), -3-этил-бензотиазолия, -1-метилхинолиния, -1-метил- и -1-бутилбенз[с,d]индолия, на основе которых получены триметинцианины, содержащие этиленовую мостиковую группировку в α,α' -положениях хромофора. Эти соединения при действии бензохинонов превращены в свои аналоги, содержащие виниленовую группу. На примере тиакарбоцианинов изучено влияние указанных мостиковых групп на конформацию и направление протонирования карбоцианинов. Исследована цветность синтезированных красителей.

Ключевые слова: биссоль, карбоцианин, мостиковая группировка, хромофор, полоса поглощения.

Среди карбоцианинов с этиленовой и виниленовой мостиковыми группировками в α,α' -положениях хромофора в последнее время найдены эффективные сенсбилизаторы галогенсеребряных светочувствительных материалов [1] и красители для детекции биополимеров [2]. На примере производных бензотиазола [3] и бензоксазола [4] показано, что такого типа красители могут быть синтезированы из полиметиленазамещенных бисчетвертичных солей азотистых гетероциклов обычными методами, используемыми при синтезе триметинцианинов. Однако общего пути получения подобных бисчетвертичных солей до настоящего времени описано не было. Нами показано, что такие соли могут быть синтезированы при взаимодействии оксопроизводных соответствующих азотистых гетероциклов с реактивами Гриньяра, полученными из α,ω -дибромалканов, аналогично тому, как были получены полиметиленбисспирилиевые соли [5, 6] Превращение в рассмат-

риваемом случае подобно тому, что протекает с мономагнийбромзамещенными алканами [7,8,9], только проходит по двум реакционным центрам. Таким путем, реакцией 1,3,3-триметилксиндола-2, 3-этилбензотиазолона-2, 1-метилхинолона-2 и N-метилнафтостирила с реактивом Гриньяра, полученным из 1,4-дибромбутана,

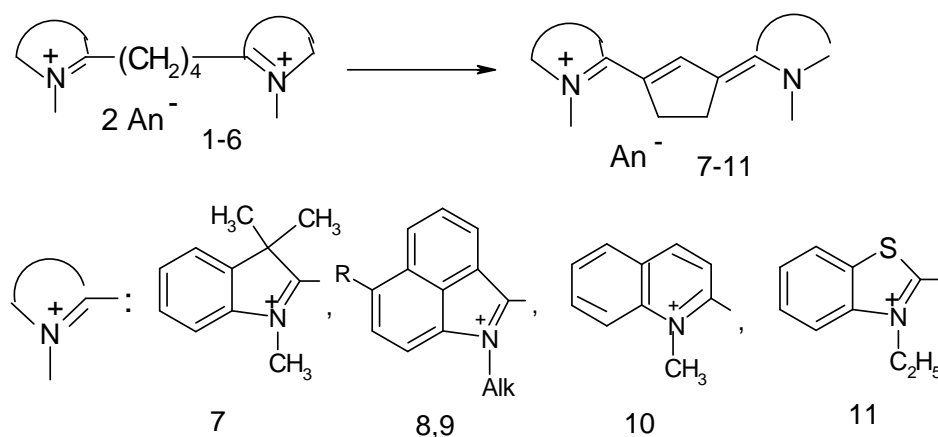


синтезированы соли 2,2'-тетраметиленбис(-3H-индолия) (1), бензотиазолия (2), хинолиния (3) и бенз[с,д]индолия (4). Используя реактив Гриньяра, полученный из 1,5-дибромпентана подобным образом синтезирован пентаметиленовый аналог последней, биссоль 5. Дибромид 4 в органических растворителях имеет низкую растворимость. Он был переведен в ди-*n*-толуолсульфонат путем сплавления с избытком метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты. Исходя из 1-бутил-6-бутоксинафтостирила синтезирована также бисчетвертичная соль 6, которой свойственна более высокая растворимость.

Полосы поглощения в электронных спектрах синтезированных бисчетвертичных солей 1-6 близки по положению и вдвое более интенсивны, чем полосы поглощения соответствующих монокатионов (таблица 1). В спектрах ЯМР 1H этих солей наряду с сигналами ароматических протонов наблюдаются характерные сигналы протонов полиметиленовых цепочек, причем, сигналы протонов метиленовых

групп в их α, α' -положениях находятся в более слабом поле, чем в положениях β, β' . Правильность такого отнесения была подтверждена путем определения спектра соединения **4** в растворе CD_3OD , где сигнал α, α' - CH_2 групп за счет дейтерообмена исчезает. У биссоли производной N-метилбенз[с,d]индолия строения **5**, содержащей пентаметиленовый мостик, сигналы протонов γ - CH_2 групп находятся в наиболее сильном поле (α - CH_2 -3.40 м.д., β - CH_2 1.98 м.д. и γ - CH_2 -1.79 м.д.).

На основе данных солей синтезированы карбоцианины с этиленовой мостиковой группировкой в хромофоре **7-11**. Индокарбоцианин **7** получен конденсацией соли **1** с диэтоксиметилацетатом в смеси уксусного ангидрида и пиридина. При получении карбоцианинов производных бенз[с,d]индола **8, 9** в качестве электрофильных агентов был использован N-фенилэтоксиметанимин либо ДМФА в



уксусном ангидриде, а при синтезе хиноцианина **10** и тиацианина **11**– N-фенилэтоксиметанимин в среде пиридина.

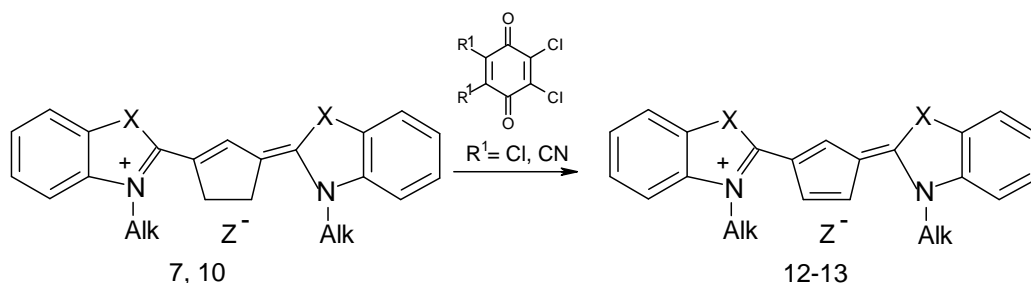
Недавно нами была описана возможность дегидрирования этиленовой мостиковой группировки в хромофоре тиакарбоцианинов до виниленовой под воздействием хинонов [10]. Оказалось, что эта реакция является общей для триметинцианинов такого типа содержащих различные гетероциклические остатки. Высокоосновный хинокарбоцианин **10** подобно среднеосновному тиакарбоцианину **11**

дегидрируются хлоранилом в ацетонитриле с образованием красителей **13** и **14** соответственно. В случае низкоосновного индокарбоцианина **7** только использование 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохинона, который является более сильным окислителем, позволило получить карбоцианин **12**.

7, 12 X = -C(CH₃)₂-, Alk = CH₃, **7** Z⁻ = BF₄⁻, **12** Z⁻ = ClO₄⁻.

10, 13 X = -CH=CH-, Alk = CH₃, **10** Z⁻ = Tos⁻, **13** Z⁻ = ClO₄⁻;

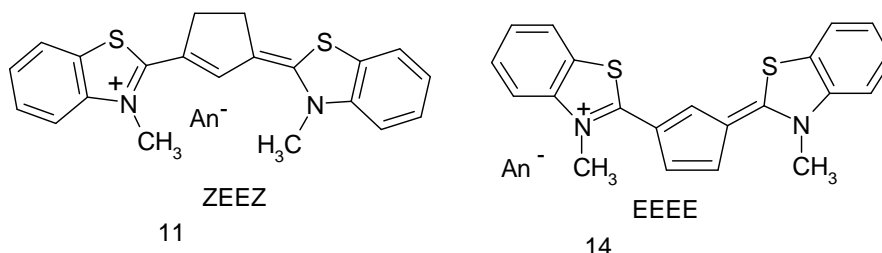
Ранее ряд карбоцианинов, триметиленовый хромофор которых закреплен 1,2-



виниленовой группой, был получен взаимодействием цикlopентадиена с алкилтио- или бромзамещенными четвертичными солями азотистых гетероциклов [3,11].

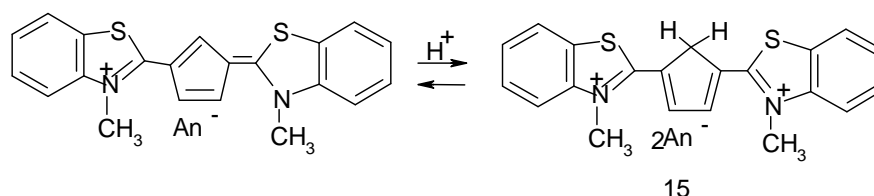
С целью выяснения пространственного строения тиакарбоцианинов с этиленовой и виниленовой мостиковыми группировками в хромофоре нами был использован ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО). Так как в спектрах ЯМР ¹H данных соединений сигналы хорошо разрешены и практически не перекрываются, интерпретация результатов оказалась полностью однозначной. В спектрах тиакарбоцианина **11** наблюдается крос-пик, соответствующий наличию ЯЭО между протонами N-алкильных групп и протоном в мезо-положении хромофора. Напротив, в красителе с виниленовым мостиком **14** (N-метил) крос-пик обнаружен между сигналами N-CH₃ групп и протонами виниленового мостика. Взаимодействие между протонами мостиковых групп и N-этильными заместителями наблюдается для тиакарбоцианинов, содержащих как этиленовый так и виниленовый мостик и атом

хлора или нитрильную группу в *мезо*-положении хромофора [10]. Таким образом установлено, что введение только этиленового мостика в тиакарбоцианин сопровождается изменением конформации хромофора от *всюду-транс* (E,E,E,E), как у незамещенного в хромофоре аналога, до *ди-цис* (Z,E,E,Z), в то время как введение



виниленового мостика не меняет конформации.

На примере тиакарбоцианина **14** методом ЯМР ^1H показано, что в отличие от красителя с насыщенной мостиковой группировкой **11** при протонировании карбоцианинов с виниленовым мостиком присоединение протона протекает не по α -, как обычно [12], а по β -положению хромофора с образованием дикатионов симметричного строения типа **15**. Протонирование проводили трифторметансульфокислотой в растворе CD_3CN . При этом сигнал протонов виниленового мостика ($\delta=6.85$ м.д.) сдвигается в слабое поле ($\delta=7.40$ м.д.), а сигнал СН-группы в *мезо*-положении хромофора ($\delta=7.38$ м.д.) исчезает. Вместо него появляется сигнал, отвечающий



метиленовой группе ($\delta=4.55$ м.д.). Протонирование сопровождается гипсохромным смещением максимума поглощения в электронном спектре на 64 нм. Присоединение протона по β -положению хромофора связано с тем, что у красителей с виниленовым мостиком в этом положении сосредоточен частичный отрицательный π -заряд

равный -0.059 (значение получено квантово-химическими расчетами по методу Парра – Паризера - Попла (ППП)). Кроме того, присоединение протона по β -положению хромофора сохраняет цепь сопряжения.

Спектральные свойства синтезированных красителей приведены в таблице 2. Эти данные подтверждают установленный ранее факт углубления окраски триметинцианинов под влиянием этиленового и ее повышение под влиянием виниленового мостиков, как и более сильное влияние последнего [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian - 300, рабочая частота 300 МГц, внутренний стандарт - ГМДС. Электронные спектры поглощения соединений снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Чистоту препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Элюент – хлороформ. Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Общая методика получения бисчетвертичных солей **1-6**.

Дитетрафторборат 2,2'-тетраметилен-бис(1,3,3-триметил-3H-индолия) (1).

К раствору 3.2 г (20 ммоль) 1,3,3-триметил оксиндола в 20 мл безводного эфира при перемешивании прикапывали раствор реактива Гриньяра, полученного из 0.5 г (0.02 г-атом) металлического магния и 2.16 г (10 ммоль) 1,4-дибромобутана в 10 мл абсолютного эфира. После прибавления раствора реакционную смесь нагревали 2 ч при 40°C . Растворитель упаривали при пониженном давлении и при охлаждении до 0°C прибавляли 12 мл 22% HBF_4 . Осадок отфильтровывали, промывали эфиром. Кристаллизовали из ацетонитрила.

Соли **2, 3**-кристаллизовали из этанола, а **4-6** – из метанола.

Тетрафторботат 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)-циклопент-1-енил]-3Н-индолия (7).

Смесь 0.23 г (0.42 ммоль) соли **1**, 0.13 г (0.84 ммоль) диэтоксиметилацетата, 0.03 г (0.42 ммоль) пиридина, 2 мл уксусного ангидрида кипятили 7 минут. Реакционную массу обрабатывали эфиром, водою. Осадок отфильтровывали, промывали эфиром и перекристаллизовывали из изопропанола.

***n*-Толуолсульфонат 1-метил-2-[3-(1-метил-1,2-дигидробензо[с,d]индолилиден-2)-1-циклопентенил]бенз[с,d]индолия (8)** получали аналогично карбоцианину **7** из соли **4**. Кристаллизовали из метанола.

Перхлорат 1-бутил-6-бутокси-2-[3-(1-бутил-6-бутоксibenzo[с,d]индолилиден-2)-1-циклопентенил]бенз[с,d]индолия (9).

Смесь 0.215 г (0.25 ммоль) биссоли **6**, 0.075 г (0.50 ммоль) *N*-фенилэтоксиметанимина, 0.025 г (0.25 ммоль) пиридина в 1 мл уксусного ангидрида кипятили 2 мин. в пламени горелки. После охлаждения осадок, который выпал, отфильтровывали, промывали водой, эфиром и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

***n*-Толуолсульфонат 1-метил-2-[3-(1-метилхинолинилиден-2)-1-циклопентенил]хинолиния (10)** получали аналогично **9**, но кипятили в пиридине. Перекристаллизовали из ацетонитрила.

Перхлорат 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)-циклопента-1,4-диенил]-3Н-индолия (12).

0.20 г (0.43 ммоль) карбоцианина **7** растворяли в 3 мл ацетонитрила и добавляли 0.195 г (0.86 ммоль) 2,6-дихлор-3,5-дицианбензохинона и кипятили в пламени горелки 3 мин. Продукт осаждали эфиром, отфильтровывали, промывали толуолом,

эфиром, хроматографировали на Al_2O_3 , элюэнт- хлороформ. Краситель переводили в перхлорат и перекристаллизовывали из смеси этанол : изопропанол 1:1.

Перхлорат 1-метил 2-[3-(1-метил- 1,2-дигидро-2-хинолинилиден)-1,4-циклопентадиенил]хинолиния (13).

0.20 г (0.38 ммоль) карбоцианина **10** растворяли в 10 мл ацетонитрила и прибавляли 0.177 г (0.72 ммоль) хлоранила. Через 30 мин. отфильтровывали осадок, который промывали теплым бензолом, эфиром и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Краситель переводили в перхлорат водным раствором $NaClO_4$.

Бромид 3-этил-2-[3-(3-этил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-1,4-циклопентадиенил]-1,3-бензотиазолия (14) получали аналогично **13**, но нагревали при 100 °С в течение 30 мин. Краситель с анионом п-толуолсульфонат переводили в бромид с целью очистки. Кристаллизовывали из ацетонитрила.

Список литературы.

1. Л.В.Рожкова, Б.И. Шапиро, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев, ЖНиПФик., **46**, 2, 10 (2001).

2. І.В. Валюх, О.В. Слободянюк, В.Б. Ковальська, А.В. Гранжан, Ю.Л. Сломінський, С.М. Ярмолук, Журнал фізичних досліджень, **6**, №2, 236 (2002).
3. J.D. Kendall, Eng. Pat. 431187; Zbl., I, 4659 (1936).
4. И.К Ушенко, Укр. хим. ж, **14**, 50 (1948).
5. М.А. Кудинова, Е.И.Майборода, Ю.Л.Сломинский, А.И. Толмачев, ХГС, 9, 1186 (1994).
6. М.А. Кудинова, Е.И.Майборода, Ю.Л.Сломинский, А.И. Толмачев, ХГС, 10, 319 (1993).
7. G. Jenisch, Monatshefte für chemie, **27**, 1223 (1906).
8. K. Brunner, Chem. Ber, **38**, 1359 (1905).
9. H. Balli, R. Naef, Dyes and Pigments, **1**, 139 (1980).
10. Е.И. Майборода, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев, Укр. хим. ж, **68**, 6, 106 (2002).
11. H.L. Ammon, W.D. Erhardt, J.Org. Chem., **45**, 1914 (1980).
12. А.И. Толмачев, М.Ю. Корнилов, Е.Ф. Карабан, Теор. и эксперим. химия, **12**, 817 (1976).

Отправлена в печать 29.03.03.

*Институт органической химии НАН Украины,
02094 Украина, г.Киев-94, ул.Мурманская, 5
e-mail: iochkiiev@ukrpack.net*

^a *Киевский национальный университет
имени Тараса Шевченко, г.Киев-3301033, Украина
e-mail: atver@mail.univ.kiev.ua*

Таблица 1. Электронные спектры поглощения соединений **1-6** в ацетонитриле.

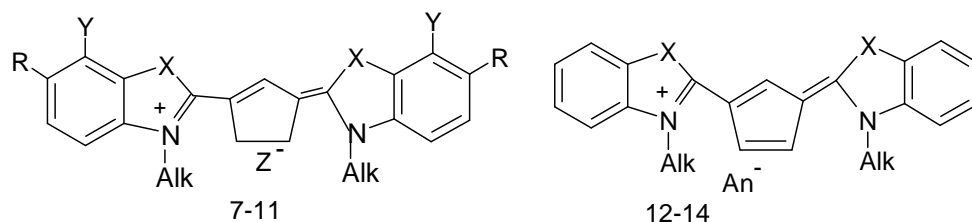
Соедине	λ_{max} , нм	Ig ϵ
---------	-----------------------------	---------------

ние		
1	281 (280)	4.58 (3.85)
2	280 (275)	4.29 (3.91)
3	323 (320)	4.33 (3.94)
4	330, 374 (330, 371)	4.30, 4.34 (3.97 3.94)
5	330, 371 (330, 371)	4.24, 4.23 (3.97, 3.94)
6	268, 324, 385, 449 (271, 324, 384, 441)	4.47, 4.40, 4.24, 4.29 (3.08, 3.02, 2.82, 2.85)

Примечание. В скобках приведены соответствующие характеристики для

монокатионов.

Таблица 2. Характеристики длинноволновых полос поглощения растворов красителей **7-14** в метаноле.



7 X= -C(CH₃)₂-, R= Y= H, Alk=CH₃, Z⁻ = BF₄⁻; **8** X+Y= -CH-CH=CH-, R=H, Alk=CH₃, Z⁻ = TosO⁻; **9** X+Y= -CH-CH=CH-, R=OC₄H₉, Alk=C₄H₉, Z⁻ = ClO₄⁻; **10** X= -CH=CH-, Alk=CH₃, R=Y= H, Z⁻ = TosO⁻, **11** X=S, R=Y=H, Alk=C₂H₅, Z⁻ = TosO⁻, **12** X=C(CH₃)₂, Alk =CH₃, An = ClO₄⁻; **13** X=-CH=CH-, Alk =CH₃, An = ClO₄⁻, **14** X=S, Alk =C₂H₅, An = Br.

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	lg ϵ	$\Delta\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta\nu$, см ⁻¹
7	592 (545)	5.00 (5.08)	47	1456
8	814 (755)	5.21 (5.10)	59	960
9	892 (821)	5.10 (5.13)	71	969
10	716 (605)	4.90 (5.25)	111	2562
11	601 (558)	5.20	43	1282
12	482	4.76	-63	2398
13	533	4.87	-72	2232
14	472	4.91	-76	2885

Примечание. В скобках приведены соответствующие характеристики для незамещенных в цепи аналогов.

Таблица 3. Данные спектров ЯМР ^1H соединений **1-14**.

Соединение	Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., ДМСО- d_6)
1	1.65 (12H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.97 (4H, уш. с, β - CH_2), 3.24 (4H, уш. с, α - CH_2), 4.12 (6H, с, N- CH_3), 7.69 (4H, м, $\text{C}^{5,5'}$ + $\text{C}^{6,6'}$ -H), 7.88 (2H, м, $\text{C}^{7,7'}$ -H), 7.97 (2H, м, $\text{C}^{4,4'}$ -H).
2	1.41 (6H, т, N- CH_2CH_3), 2.03 (4H, уш. с, β - CH_2), 3.57 (4H, уш. с, α - CH_2), 4.72 (4H, кв, N- CH_2), 7.76 (2H, т, $\text{C}^{5,5'}$ -H, J=7.5 Гц), 7.86 (2H, т, $\text{C}^{6,6'}$ -H, J=7.5 Гц), 8.27 (2H, д, $\text{C}^{7,7'}$ -H, J=8.1 Гц), 8.40 (2H, д, $\text{C}^{4,4'}$ -H, J=8.1 Гц).
3	2.01 (4H, уш. с, β - CH_2); 3.57 (4H, уш. с, α - CH_2); 4.60 (6H, с, N- CH_3); 8.07 (2H, т, $\text{C}^{6,6'}$ -H, J=6.8 Гц); 8.24 (2H, д, $\text{C}^{5,5'}$ -H, J=8.7 Гц); 8.31 (2H, т, $\text{C}^{7,7'}$ -H, J=6.8 Гц); 8.47 (2H, д, $\text{C}^{8,8'}$ -H, J=8.7 Гц); 8.67 (2H, д, $\text{C}^{3,3'}$ -H, J=9.5 Гц); 9.21 (2H, д, $\text{C}^{4,4'}$ -H, J=9.5 Гц).
4*	2.25 (4H, уш. с, β - CH_2), 3.52 (4H, уш.с, α - CH_2), 4.12 (6H, с, N- CH_3), 7.73 (2H, т, $\text{C}^{7,7'}$ - H, J=6,6 Гц), 7.87 (2H, т, $\text{C}^{4,4'}$ - H, J=7,2 Гц), 7.95 (2H, д, $\text{C}^{6,6'}$ -H, J=6.6 Гц), 8.11 (2H, д $\text{C}^{8,8'}$ -H, J=7.2 Гц), 8.41 (2H, д $\text{C}^{5,5'}$ - H, J=7.8 Гц), 8.57 (2H, д, $\text{C}^{3,3'}$ - H, J=7.8 Гц).
5*	1.79 (2H, м γ - CH_2), 1.98 (4H, м β - CH_2), 3.40 (4H, м α - CH_2), 4.02 (6H, с, N- CH_3), 7.71 (2H, т, $\text{C}^{7,7'}$ -H, J=6.6 Гц), 7.86 (2H, т, $\text{C}^{4,4'}$ - H, J=7.5 Гц), 7.93 (2H, д, $\text{C}^{6,6'}$ - H, J=6.6 Гц), 8.09 (2H, д $\text{C}^{5,5'}$ - H, J=7.5 Гц), 8.39 (2H, д, $\text{C}^{8,8'}$ -H, J=7.5 Гц), 8.51 (2H, д, $\text{C}^{3,3'}$ -H, J=7.5 Гц).
6	0.88 (6H, т, N- C_3H_6 - CH_3 , J=7.5 Гц), 1.00 (6H, т, OC_3H_6 CH_3 , J=7.8 Гц), 1.41 (4H, гекс, N- C_2H_4 - CH_2 , J=7.5 Гц), 1.55 (4H, гекс., N- CH_2 - CH_2 , J=7.5 Гц), 1.88 (8H, м, O- CH_2 -(CH_2) $_2$), 2.16 (4H, уш. с, β - CH_2), 3.61 (4H, уш. с, α - CH_2), 4.41 (4H, т, N- CH_2 , J=6.0 Гц), 4.66 (4H, т, O- CH_2 , J=7.5 Гц), 7.37 (2H, д, $\text{C}^{8,8'}$ - H, J=8.4 Гц), 8.07 (2H, т, $\text{C}^{4,4'}$ -H, J=8.1 Гц), 8.49 (2H, д, $\text{C}^{5,5'}$ -H, J=8.1 Гц), 8.75 (2H, д, $\text{C}^{7,7'}$ -H, J=7.8 Гц), 8.95 (2H, д, $\text{C}^{3,3'}$ - H, J=6.9 Гц).
7	1.69 (12H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.33 (4H, с, CH_2), 3.90 (6H, с, N- CH_3), 7.32 (2H, м, $\text{C}^{5,5'}$ -H), 7.36-7.50 (4H, м, $\text{C}^{6,6'}$ + $\text{C}^{7,7'}$ -H), 7.62 (2H, м, $\text{C}^{4,4'}$ -H) 8.34 (1H, с,

- мезо-Н).
- 8** 2.22 (3H, с, Tos-CH₃), 3.22 (4H, с, CH₂), 4.01 (6H, с, N-CH₃), 7.05 (2H, д, β-Tos-H, J=7.0 Гц), 7.45 (2H, д, α-Tos-H, J=7.0 Гц), 7.52 (6H, м, C^{8,8'} + C^{7,7'} + C^{6,6'} - H), 7.83-8.27 (6H, м, C^{3,3'} + C^{4,4'} + C^{5,5'} - H), 8.52 (1H, с, мезо-Н).
- 9** 0.98 (6H, м, N-C₃H₆-CH₃, 6H, O-C₃H₆-CH₃), 1.48 (8H, м, N-CH₂-(CH₂)₂, J=7,5 Гц), 1.81 (8H, м, O-CH₂-(CH₂)₂), 3.22 (4H, с, CH₂), 4.16 (4H, т, N-CH₂), 4.48 (4H, т, O-CH₂), 7.09 (2H, м, C^{8,8'} - H), 7.63 (2H, м, C^{7,7'} - H), 7.88 (2H, т, C^{4,4'} - H), 8.25 (4H, м, C^{5,5'} + C^{3,3'} - H), 8.31 (1H, с, мезо-Н).
- 10** 2.28 (3H, с, Tos-CH₃), 3.15 (4H, с, CH₂-CH₂), 4.07 (6H, с, N-CH₃), 7.16 (2H, д, β-Tos-H, J=8 Гц), 7.50 (2H, м, C^{3,3'} - H, +2H, α-Tos-H), 7.65 (2H, д, C^{5,5'} - H, J=9.0 Гц), 7.78-7.90 (6H, м, C^{6,6'} + C^{7,7'} + C^{8,8'} - H), 7.94 (2H, д, C^{4,4'} - H, J=9.0 Гц), 8.15 (1H, с, мезо-Н).
- 12** 1.70 (12H, с, C(CH₃)₂), 4.04 (6H, с, N-CH₃), 7.18 (2H, с, CH=CH), 7.36-7.43 (2H, м, C^{5,5'} - H), 7.46-7.54 (2H, м, C^{6,6'} - H), 7.65-7.73 (4H, м, C^{7,7'} + C^{4,4'} - H), 7.95 (1H, с, мезо-Н).
- 13** 4.41 (6H, с, N-CH₃), 6.88 (2H, с, CH=CH), 7.66 (2H, д, C^{3,3'} - H, J=8,5 Гц), 7.85-8.31 (8H, м, Ar-H), 8.45 (2H, д, C^{4,4'} - H, J=8,5 Гц), 8.50 (1H, с, мезо-Н).
- 14** 1.56 (6H, т, N-CH₂-CH₃, J=7 Гц), 4.73 (4H, кв, N-CH₂), 6.85 (2H, с, CH=CH), 7.39 (1H, с, мезо-Н), 7.55 (2H, т, C^{6,6'} - H, J=8 Гц), 7.68 (2H, т, C^{5,5'} - H, J=8 Гц), 8.06 (2H, д, C^{7,7'} - H, J=8 Гц), 8.16 (2H, д, C^{4,4'} - H, J=8 Гц).

Примечание. Спектры соединений **4**, **5** сняты в дейтеротрифторуксусной кислоте.

Таблица 4. Данные элементного анализа, температуры плавления, выходы соединений **1-14**.

Соединение	Брутто-формула	Найдено, Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		C(Cl)	H	N(S)		
1	$B_2C_{26}H_{34}F_8N_2$	$\frac{57.205}{6.96}$	$\frac{6.45}{6.25}$	$\frac{5.16}{5.11}$	227-228	56
3	$C_{24}H_{26}Br_2N_2$	$\frac{57.295}{7.38}$	$\frac{5.36}{5.22}$	$\frac{5.43}{5.58}$	187-188	29
4	$C_{42}H_{40}N_2O_6S_2$	$\frac{68.806}{8.83}$	$\frac{5.80}{5.50}$	$\frac{3.80}{3.82}$	190-192	47
5	$B_2C_{29}H_{28}F_8N_2$	$\frac{59.946}{0.24}$	$\frac{4.77}{4.88}$	$\frac{4.80}{4.85}$	201-203	30
6	$C_{42}H_{54}Cl_2N_2O_{10}$	$\frac{(7.97)}{(8.15)}$	–	$\frac{3.34}{3.22}$	199-201	39
7	$BC_{27}H_{31}F_4N_2$	$\frac{68.896}{8.94}$	$\frac{6.60}{6.64}$	$\frac{6.04}{5.96}$	217-218	66
8	$C_{36}H_{30}N_2O_3S$	$\frac{75.77}{75.90}$	$\frac{5.30}{4.97}$	$\frac{4.91}{5.08}$	218-220	81
9	$C_{43}H_{51}ClN_2O_6$	$\frac{71.01}{71.00}$	$\frac{7.07}{7.08}$	$\frac{3.85}{3.83}$	211-213	38
10	$C_{32}H_{30}N_2O_3S$	$\frac{73.54}{73.60}$	$\frac{5.79}{6.03}$	$\frac{5.36}{5.26}$	175-176	47
12	$C_{27}H_{29}ClN_2O_4$	$\frac{67.42}{67.27}$ $\frac{(7.37)}{(7.22)}$	$\frac{6.08}{6.04}$	–	190-192	82
13	$C_{25}H_{23}ClN_2O_4$	$\frac{66.59}{66.46}$ $\frac{(7.86)}{(7.85)}$	$\frac{5.14}{5.08}$	–	212-214	78
14	$C_{23}H_{21}BrN_2S_2$	$\frac{Br17.02}{16.94}$	–	$\frac{(13.66)}{13.49}$	153-154	87

O.I. Mayboroda, Yu.L. Slominsky, A.V. Turov ^a, A.I. Tolmachev

Carbocyanines derived nitrogen-containing heterocycles with bridge groups in chromophore.

Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

Murmanska str., 5, Kyiv-94, 02094, Ukraine

Fax: (044) 573-26-43, Email: iochkiev@ukrpak.net

2,2'-Tetramethylene-bis(1,3,3-thremethylindolium, 3-ethylbenzothiazolium, 1-methylquinolinium, 1-methylbenzo[c,d]indolium salts have been synthesized. Trimethyncyanines with ethylene bridge moiety into α, α' - position of chromophore, based on these salts, have been obtained. These compounds were converted into their analogues containing vinylene group under influence of benzoquinones. The influence of bridge groups on steric structure and direction protonation of some carbocyanines have been studied. The coloration of indicated dyes was investigated.