

УДК: 547.789.6: 832: 541.651.

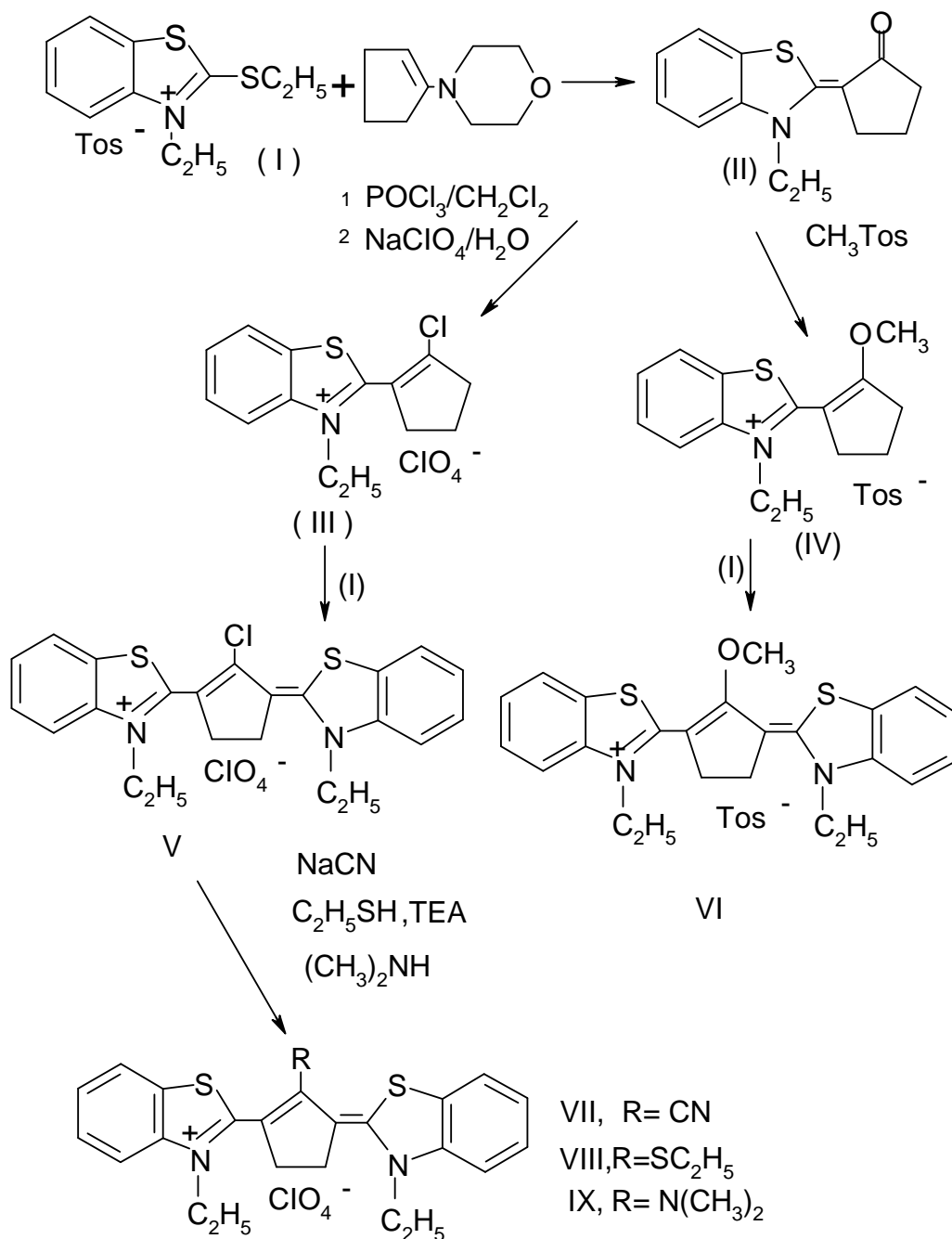
Е.И. Майборода, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев.

Тиакарбоцианины с этиленовой или виниленовой мостиковыми группировками и заместителями в хромофоре.

Описан синтез тиакарбоцианинов с этиленовой мостиковой группировкой в  $\alpha, \alpha'$ -положениях хромофора и заместителями разной электронной природы в его мезо-положении, которые при взаимодействии с хлоранилом превращены в соответствующие красители с виниленовым мостиком в хромофоре. Обсуждены электронные спектры поглощения синтезированных красителей.

Карбоцианины, производные азотсодержащих гетероциклов, содержащие этиленовую или триметиленовую мостиковые группировки в хромофоре давно известны [1,2]. Спектральные свойства красителей такого типа описаны [2] и интерпретированы [3]. Описан также тиакарбоцианин с виниленовым мостиком в хромофоре, который был синтезирован конденсацией четвертичной соли 2-этилтиобензотиазола с циклопентадиеном [1,4]. В то же время среди карбоцианинов, с мостиковой группой и заместителями в хромофоре описаны только красители, содержащие наряду с этиленовым мостиком в  $\alpha, \alpha'$ -положениях хромофора, метильную- [2] и этокси группы [5], а также остаток морфолина [5].

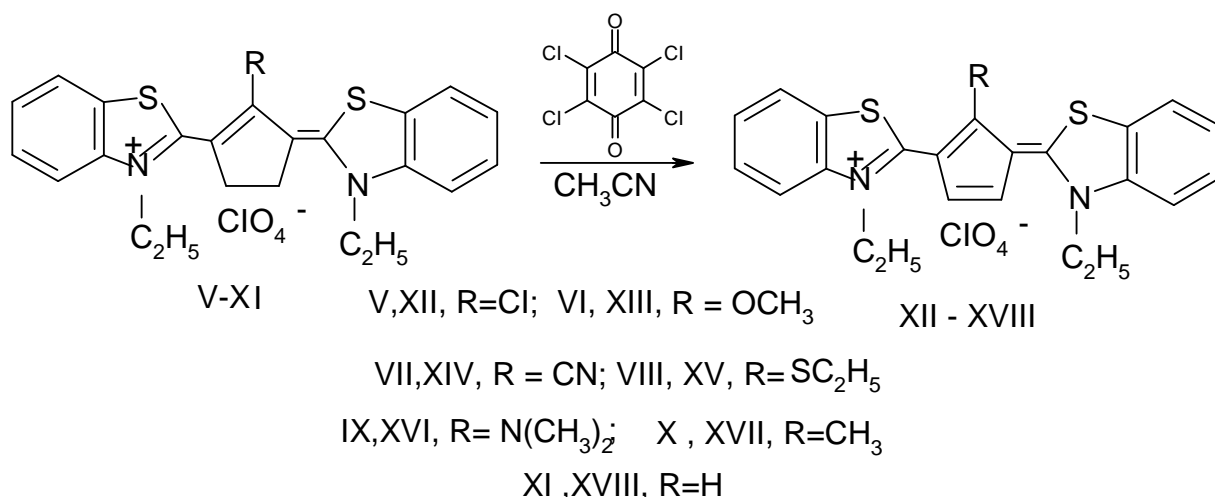
В плане проводимых нами систематических исследований в области полиметиновых красителей с мостиковыми группировками в хромофоре [6] было целесообразно разработать синтез и исследовать спектральные свойства тиакарбоцианинов, содержащих наряду с этиленовой или виниленовой мостиковой группировкой, заместители различной электронной природы в хромофоре. Нами синтезированны тиакарбоцианины с этиленовым мостиком и атомом хлора, а также  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SC}_2\text{H}_5$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  группами в хромофоре V-IX методами, приведенными ниже. Конденсацией тозилата 2-этилтио-3-этилбензотиазолия (I) с N-(циклопентен-1-ил-1) морфолином с последующим гидролизом получен, как описано [7], 2-(3-этилбензотиазолинилиден-2) циклопентанон (II). Его обработка хлором фосфора или сплавление с метилтозилатом приводит соответственно к четвертичным солям 2-(2-хлорциклопентен-1-ил-1) или 2-(2-метоксициклопентен-1-ил-1)-замещенного бензотиазола III-IV. Найдено, что эти соединения реагируют с четвертичной солью бензотиазолия строения I в среде уксусного ангидрида в присутствии триэтиламина с образованием красителей V-VI. Атом хлора в карбоцианине V оказался подвижным по отношению к нуклеофильным агентам. При взаимодействии V с цианистым натрием в среде метанола получен краситель VII. Использование в этой реакции этилмеркаптана или диметиламина приводит к карбоцианинам строения VIII-IX.



Способность замены атома хлора в *мезо*-положении хромофора карбоцианинов, не содержащих мостиковых групп, известна [8]. Однако, в указанном случае предполагалось, что реакция протекает через отщепление хлороводорода с последующим присоединением реагента, содержащего кислый атом водорода к образовавшейся тройной связи [9]. Проведенные нами реакции показывают, что атом хлора в *мезо*-положении хромофора карбо-

цианинов может обмениваться по обычному механизму нуклеофильного замещения, подобно тому, как в аналогично построенных трикарбоцианинах [6].

Кроме соединений V-IX, конденсацией соответствующей бисчетвертичной соли с этиловым эфиром о-уксусной или о-муравьиной кислот, как описано [2] нами получены мезо-метилзамещенный X и краситель XI, не содержащий заместителя в мезо-положении хромофора (табл.1). Показано, что в тиакарбоцианинах V- XI этиленовый мостик при взаимодействии с хлоранилом дегидрируется до виниленового, подобно тому как в аналогичных пентаметинмалоноцианинах [10]. Таким путем получены карбоцианины XII-



XVIII. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа и ПМР спектроскопии. Характерным для красителей V-XI является синглет в области от 3,14 до 3,42 м.д., обусловленный протонами этиленовой мостиковой группировки, или синглет в области от 6,69 до 7,05 м.д., обусловленный протонами виниленового мостика (красители XII-XVIII). В ПМР спектрах красителей VI, XIII; VIII, XV; IX, XVI; X, XVII содержатся сигналы, отвечающие соответственно метокси-, этилтио-, диметиламино- и метильному заместителям.

Спектральные свойства синтезированных красителей приведены в таблице 1. При анализе этих данных следует учитывать, что при введении как этиленовой, так и виниленовой мостиковой группировки в  $\alpha, \alpha'$  - положениях хромофора карбоцианина (красители XI и XVIII), он не меняет своего пространственного строения, сохраняя всюду транс-конфор-

мацию, которая не может измениться от последующего введения заместителей в *мезо*-положение хромофора указанных красителей. В то же время, замещенные в *мезо*-положении хромофора тиакарбоцианины, не содержащие мостиковых групп в его  $\alpha, \alpha'$ -положениях, как правило, в растворах находятся в смеси транс-и цис-изомеров [11]. С учетом сказанного, остановившись ниже на влиянии этиленовой и виниленовой мостиковых групп на окраску тиакарбоцианинов, рассмотрим, как влияет на их спектральные свойства введение в *мезо*-положение их хромофора заместителей. Ранее уже отмечалось, что этиленовый мостик в триметинцианинах вызывает углубление окраски [5], в то время как виниленовый, наоборот, ее повышает [4] (XI, XVIII). Этот эффект объяснен с использованием теории возмущений, рассматривая взаимодействие граничных МО красителя и мостиковых групп, с учетом того, что взаимодействовать (отталкиваться) могут уровни одинаковой симметрии, а сила взаимодействия зависит от величины коэффициентов молекулярной волновой функции на атомах, к которым присоединен мостик, и расстояния между взаимодействующими уровнями хромофора и мостиковой группы [10]. Наблюдаемый более слабый эффект от этиленового мостика по сравнению с виниленовым объясняется тем, что его уровни расположены значительно глубже и более удалены от граничных МО красителя.

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, в триметинцианинах с этиленовым мостиком для их растворов, как в хлористом метиле, так и метаноле электроноакцепторные заместители (Cl, CN) вызывают сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область, а электронодонорные (OCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) - в коротковолновую, что согласуется с правилом Ферстера-Дюара-Нотта. Несоответствие с этим правилом наблюдается для этилтио- и метилзамещенных красителей (VIII, X). Очевидно, это вызвано пространственными помехами, благодаря чему этилтиогруппа выведена из плоскости молекулы и оказывает влияние на окраску преимущественно своим отрицательным индукционным эффектом. Вероятно, благодаря большому радиусу Ван-дер-Ваальса атома серы, он может препятство-

вать и планарному расположению молекулы. Аналогичный эффект возможно оказывает и метильная группа в *мезо*-положении красителя X.

В красителях с виниленовым мостиком как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители вызывают повышение окраски (за исключением этилтиогруппы, которая в растворе в хлористом метилена вызывает небольшой батохромный эффект в красителе XV). Наибольший эффект оказывают циано- и диметиламиногруппы (красители XIV и XVI).

Таким образом, правило Ферстера-Дюара-Нотта, описывающее влияние заместителей в хромофоре на окраску полиметиновых красителей, в случае если они, кроме заместителей, содержат виниленовую мостиковую группировку, не соблюдается. Для интерпретации спектров поглощения таких красителей следует учитывать взаимодействие орбиталей незамещенного красителя, виниленового мостика и заместителей. Возможно, что определенную роль играет увеличение склонности образования циклопентаденильного ароматического цикла в хромофоре под влиянием электроноакцепторных заместителей. На указанных вопросах мы остановимся более подробно в другом сообщении.

Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре Specord M-40. Спектры ПМР - на спектрометре Varian-300, с рабочей частотой 300 МГц.

*Перхлорат 2-(2-хлор-1-циклопентенил)-3-этил-1,3-бензотиазолия.*

1,2 г (0,5ммоль) 2-(3-этил-2,3-дигидро-1,3)бензотиазол-2-илиден-1-циклопентанона (II) растворяют в 5 мл хлористого метилена и приливают 1мл хлорокиси фосфора. Реакционную массу кипятят 2 мин. и оставляют при комнатной температуре на 1 ч. Затем реакционную массу обрабатывают эфиром, который декантируют, а к остатку приливают водный раствор 1,5 г перхлората натрия. Осадок, который выпал, отфильтровывают, промывают водой, эфиром.

*n*-Толуолсульфонат 2-(2-метокси-1-циклопентенил)-3-этил-1,3-бензотиазолия. 1,5 г (0,6 ммоль) кетона (II), 3,4 г (1,8 ммоль) метилтозилата сплавляют при 140°C 3 ч. Реакционную массу обрабатывают эфиром, ацетоном и отфильтровывают соль.

*Перхлорат* 2-[2-хлор-3-(3-этил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-1-циклопентенил]-3-этил-1,3-бензотиазолия. Смесь 1,04 г (2,6 ммоль) соли I и 0,96 г (2,6 ммоль) соли III растворяют в 5 мл уксусного ангидрида при нагревании. К раствору прибавляют 0,7 мл (5,2 ммоль) триэтиламина. Краситель отфильтровывают, промывают эфиром, водой, эфиром.

*n*-Толуолсульфонат 2-[2-этокси-3-(3-этил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-1-циклопентенил]-3-этил-1,3-бензотиазолия получают аналогично V из солей I и IV.

*Перхлорат* 2-[2-циано-3-(3-этил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-1-циклопентенил]-3-этил-1,3-бензотиазолия. 0,2 г (0,38 ммоль) красителя V, 0,076 г (1,9 ммоль) цианистого натрия в 150 мл абсолютного метанола кипятят 30 мин. Раствор концентрируют в вакууме водоструйного насоса. Краситель осаждают несколькими каплями уксусной кислоты, отфильтровывают, промывают водой, эфиром.

*Перхлорат* 3-этил-2-[3-(3-этил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-2-этилсульфанил-1-циклопентенил]-1,3-бензотиазолия (VIII). Раствор 0,13 г (0,24 ммоль) красителя V, в 80 мл абсолютного метанола, 0,15 г (2,4 ммоль) этилмеркаптана и 0,05 г (0,49 ммоль) триэтиламина кипятят 3 мин. Раствор концентрируют в вакууме водоструйного насоса. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром.

*Перхлорат* 2-[2-диметиламино-3-(3-этил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-1-циклопентенил]-3-этил-1,3-бензотиазолия (IX). 0,3 г (0,57 ммоль) красителя V, 2 мл 33% спиртового раствора диметиламина кипятят в 12 мл ацетонитрила 3 мин. Раствор концентрируют. Краситель отфильтровывают, промывают эфиром, очищают хроматографией на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюэнт – хлороформ, стабилизированный 1% этанола.

Общая методика синтеза соединений XII-XVIII.

*Перхлорат 2-[2-хлор-3-(3-этил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-1,4-циклопентаденил]-3-этил-1,3-бензотиазолия (XII).* 0,17г (0,32 ммоль) красителя (V) растворяют в 10 мл ацетонитрила и прибавляют 0,16 г (0,64 ммоль) хлоранила. Кипятят на масляной бане 100-110°C 10 мин. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром, горячим толуолом, эфиром.

Краситель XIII, переводят в перхлорат водным раствором перхлората натрия.

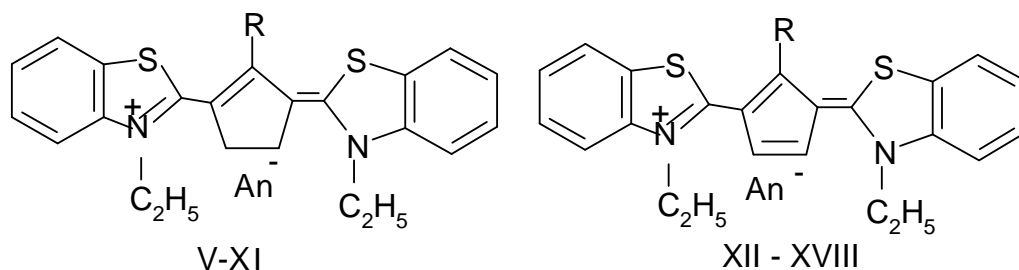
*Перхлорат 2-[2-метокси-3-(3-этил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-1,4-циклопентаденил]-3-этил-1,3-бензотиазолия (XIII).* 0,12 г (0,21ммоль) п-толуолсульфоната XIII растворяют в 5 мл ацетонитрила и добавляют избыток водного раствора перхлората натрия. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, эфиром, горячим толуолом, переосаждают толуолом из ацетонитрила.



Таблица 1

Спектральные характеристики длинноволновых полос поглощения тиакарбоцианинов

V- XVIII.



Соединение	R	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> OH	
		λ <sub>макс</sub> ,нм (ε · 10 <sup>-4</sup> )	Δλ <sub>макс</sub> ,нм	λ <sub>макс</sub> ,нм (ε · 10 <sup>-4</sup> )	Δλ <sub>макс</sub> ,нм
V	Cl	625 (16.76)	+14	617 (14.66)	+16
VI	OCH <sub>3</sub>	599 (16.03)	-12	593 (14.30)	-8
VII	CN	698 (10.38)	+87	690 (10.60)	+89
VIII	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	661 (10.08)	+50	654 (10.34)	+53
IX	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	580 (8.64)	-31	574 (6.53)	-27
X	CH <sub>3</sub>	623 (13.18)	+12	614 (10.66)	+13
XI	H	611 (18.94)	-	601 (15.91)	-
XII	Cl	467 (7.42)	-8	461 (7.04)	-11
XIII	OCH <sub>3</sub>	468 (9.86)	-7	464 (8.70)	-8
XIV	CN	455 (5.50)	-20	446 (5.52)	-26
XV	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	479 (5.46)	+4	471 (5.15)	-1
XVI	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	454 - *	-21	445 -	-27
XVII	CH <sub>3</sub>	473 (6.82)	-2	468 (6.37)	-4
XVIII	H	475 (8.19)	-	472 (8.07)	-

\* - краситель не удалось очистить от незначительной примеси карбоцианина IX.

Таблица 2

**Выходы, температуры плавления и результаты элементного анализа соединений  
III-XVIII.**

Соеди- нение	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	Вычислено, %			Брутто- Формула	Найдено, %		
			Cl	N	S		Cl	N	S
III	90	126	19.47		8.80	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	19.50		8.88
IV	93	124		3.25	14.83	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>		3.20	14.87
V	79	225	13.50		12.18	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	13.56		12.01
VI	69	173		4.73	16.23	C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>		4.83	16.25
VII	39	217	6.87		12.43	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	6.83		12.45
VIII	86	174	6.46		17.52	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	6.24		17.30
IX	65	234	6.64		12.01	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	6.43		11.95
XII	71	246	13.55		12.25	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	13.70		12.05
XIII	95	222	6.83		12.36	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	6.86		12.08
XIV	97	245	6.90	8.18		C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	6.83	8.32	
XV	89	179	6.48		17.58	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	6.84		17.39
XVII	74	168		4.88	16.74	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>		4.79	16.75
XVIII	87	153		5.00	17.16	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>		4.99	17.01

а) соединения IV,VI,X,XI, XVII,XVIII получены с анионом Tos<sup>-</sup>, остальные- с ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; в)  
соединение III перекристаллизовано из абс. этанола, а остальные - из ацетонитрила.

Таблица 3

Данные ПМР спектроскопии в ДМСО-d<sub>6</sub>.

Соединение	Спектр ПМР (δ, м.д., ГМДС)
III	1.46 т (3H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.16 квинт (2H, C <sup>4</sup> -H), 2.92 , 3.01 т (4H, C <sup>3</sup> +C <sup>5</sup> -H), 4.70 кв (2H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.83 т (1H, Ar-H, C <sup>6</sup> -H), 7.92 т (1H, Ar-H, C <sup>5</sup> -H), 8.38 д (1H, Ar-H, C <sup>7</sup> -H, J= 8Гц), 8.47 д (1H, Ar-H, C <sup>4</sup> -H, J= 8Гц).
IV	1.40 т (3H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.02 квинт (2H, C <sup>4</sup> -H), 2.21 с (3H, Tos-CH <sub>3</sub> ), 2.97, 3.17 т (4H, C <sup>3</sup> +C <sup>5</sup> -H), 4.18 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 4.69 кв (2H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.05, 7.40 д (4H, Tos-H, J=7 Гц), 7.61 т (1H, Ar-H, C <sup>6</sup> -H), 7.73 т (1H, Ar-H, C <sup>5</sup> -H), 8.09 д (1H, Ar-H, C <sup>7</sup> -H, J=8Гц), 8.21 д (1H, Ar-H, C <sup>4</sup> -H, J=8Гц).
V	1.38 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.42 с (4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 4.47 кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.37 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H), 7.52 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 7.72 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц), 7.92 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
VI	1.35 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.22 с (3H, Tos-CH <sub>3</sub> ), 3.29 с (4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 3.89 с (3H, <i>мезо</i> -OCH <sub>3</sub> ), 4.42 кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.06, 7.40 д (4H, Tos-H, J=7 Гц), 7.33 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H), 7.49 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 7.64 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц), 7.86 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
VII	1.43 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.49 с (4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 4.50 кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.50 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H), 7.65 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 7.83 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц), 8.07 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
VIII	1.43 т (3H, S-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.46 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.14 кв (2H, S-CH <sub>2</sub> ), 3.39 с (4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 4.50 кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.46 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H, J=7Гц), 7.61 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 7.79 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц), 7.98 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
IX	1.41 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.05 с (6H, <i>мезо</i> -N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.14 с (4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 4.30 кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.40 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H), 7.56 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 7.68 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц), 7.92 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
X	1.39 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.28 с (3H, Tos-CH <sub>3</sub> ), 2.59 с (3H, <i>мезо</i> -CH <sub>3</sub> ), 3.26 с (4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 4.45 кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.10, 7.76 д (4H, Tos-H, J=7 Гц), 7.43 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H), 7.48 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H), 7.60 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 7.96 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).

Продолжение таблицы 3

XI	1.40 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.27 с (3H, Tos-CH <sub>3</sub> ), 2.93 с (4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 4.44 кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.10, 7.46 д (4H, Tos-H, J=7 Гц), 7.38 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H), 7.58 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 7.79 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H), 7.99 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
XII	1.59 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=7Гц), 4.74кв (4H,N-CH <sub>2</sub> ), 6.84 с (2H,CH=CH), 7.63 т (2H Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H, J=8Гц), 7.75 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 8.11 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц) 8.25 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
XIII	1.64 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=7Гц), 3.98 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 4.82 кв (4H,N-CH <sub>2</sub> ), 6.79 с (2H CH=CH), 7.80 м (4H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> + C <sup>5,5'</sup> -H, J=8Гц), 8.28 м (4H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> + C <sup>7,7'</sup> -H).
XIV	1.71 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=7Гц), 4.87кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.05 с (2H, CH=CH), 7.81 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H, J=8Гц), 7.92т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 8.32 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц), 8.48 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
XV	1.17 т (3H,S-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.70 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=7Гц), 2.83 кв(2H, S-CH <sub>2</sub> ), 4.88 кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 7.05 с (2H, CH=CH), 7.70 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H, J=8Гц), 7.84 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H), 8.19 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц), 8.38 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
XVII	1.56 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=7Гц), 2.22 с (3H,Tos-CH <sub>3</sub> ), 2.70 с (3H, <i>мезо</i> -CH <sub>3</sub> ), 4.69 кв (4H,N-CH <sub>2</sub> ), 6.69 с (2H,CH=CH), 7.05, 8.04 д (4H,Tos-H, J=7Гц), 7.40 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц), 7.59 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H, J=8Гц), 7.71 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H, J=8Гц), 8.21 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).
XVIII	1.56 т (6H, N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , J=7Гц), 2.22 с (3H, Tos-CH <sub>3</sub> ), 4.73 кв (4H, N-CH <sub>2</sub> ), 6.85 с (2H CH=CH), 7.05, 8.04 д (4H, Tos-H, J=7Гц), 7.39 с (1H, <i>мезо</i> -H), 7.55 т (2H, Ar-H, C <sup>6,6'</sup> -H, J=8Гц), 7.68 т (2H, Ar-H, C <sup>5,5'</sup> -H, J=8Гц), 8.06 д (2H, Ar-H, C <sup>7,7'</sup> -H, J=8Гц) 8.16 д (2H, Ar-H, C <sup>4,4'</sup> -H, J=8Гц).

Резюме. Описаний синтез тіакарбоціанінів з етиленовим містиковим угрупованням в  $\alpha, \alpha'$ -положеннях хромофору та замісниками різної електронної природи в його *мезо*-положеннях. Ці барвники при взаємодії з хлоранілом перетворені в відповідні барвники з вініленовим містком в хромофорі. Обговорені електронні спектри поглинання синтезованих барвників.

Summary. The sintesis of the thiocarbocyanine with ethylene bridge groupe in the  $\alpha, \alpha'$ -positions of chromophore and with the substitutes of the differents electron nature in the meso-position were descrabed. The optained compounds were converted into corresponding dyes with the vinylene bridge in the chromophore by the interaction with chloranil. The absorption spectra of the dyes were discussed.

Тіакарбоціаніни з етиленовою або вініленовою містковими угрупованнями та замісниками в хромофорі.

Thiocarbocyanine with ethylene or vinylene bridge groupe and substitutes in the chromophore.

1. Hamer F.M. The cyanine dyes and related compounds. - N.-Y.- London: Interscience Publishers, 1964.
2. Ушенко И.К. // Укр. хим. журн. -1950.-Т. 16.- С. 450-453.
3. Сломинский Ю.Л., Дядюша Г.Г., Ушенко И.К., Радченко И.Д., Толмачев А.И. // Укр. хим. журн.- 1974.- Т. 40.- С. 1163-1168.
4. Ficken G.E, Kendall J.D. // Chimia.- 1961.- Bd.15.- №1.- S. 110-115.
5. Fanghanel E., Behrmann K., Bach G. // J. Prakt. Chemie.- 1983.- Bd. 325.- №5.- S.811-822.
6. Near-Infrared Dyes for High Technology Applications / Edited by S.Daehne,U. Resch-Genger, O. S. Wolfbeis.- Kluwer Academic Publishers – 1998.-Vol.52. S.385-415.
7. Fanghanel E, Behrmann K., Siwik K.. // Z. Chem. -1981.- Bd.21.- №10.- S.355-356.
8. Левкоев И.И., Свешников Н.Н., Широкова Н.И. // ДАН СССР-1963.- Т.153.- С.350-353.
9. Mee J.D.// J. Am. Chem. Soc. 1974.- Vol.96.- №14.- S. 4712-4714.
10. Slominsky Yu.L., Kachkovski A.D., Popov S.V., Nechitailo L.A, Ignatiev N.V.// Dyes and Pigments –1991. - Vol.15.-P. 247- 254.
11. Колесников А.М., Михайленко Ф.А.. // Успехи химии 1987.- Т.56.- №.3- С.466-488.