

УДК 771.534.21.01; 547.789.6:832:541.651

© 2003 г. А.И. ТОЛМАЧЕВ, Е.И. МАЙБОРОДА, Ю.Л. СЛОМИНСКИЙ,
Л.В. РОЖКОВА, Б.И. ШАПИРО**КАРБОЦИАНИНЫ С ЭТИЛЕНОВОЙ ИЛИ ВИНИЛЕНОВОЙ
МОСТИКОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ХРОМОФОРЕ.
СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА**

Разработан общий метод синтеза карбоцианинов с этиленовой и виниленовой мостиковыми группировками в α, α' -положениях хромофора. Изучено их пространственное строение, направление протонирования, особенности флуоресценции. Обсуждено влияние мостиковых групп в α, α' -положениях и заместителей в *мезо*-положении хромофора на положение длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах тиакарбоцианинов.

Показано, что с помощью тиакарбоцианинов с диметиленовым мостиком в полиметиновой цепи возможна эффективная спектральная сенсibilизация галогенсеребряных фотографических эмульсий в дальней красной и ближней ИК-областях спектра.

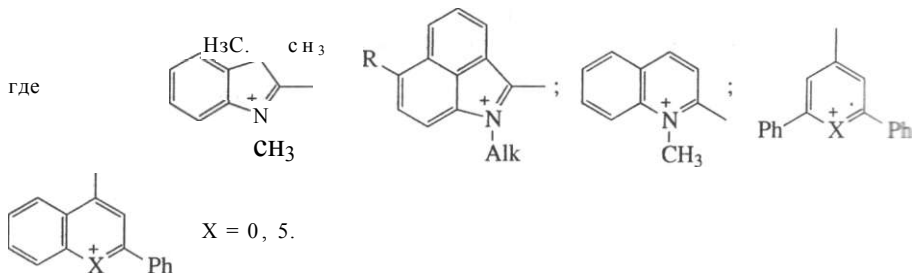
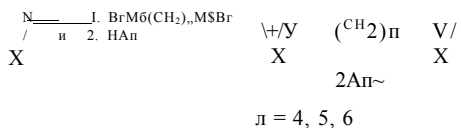
ч/у

В настоящее время для спектральной сенсibilизации фотоматериалов к изучению более длинноволновому, чем 700 нм, используют тиадикарбоцианиновые красители (ТДКЦ), менее склонные к агрегации, чем тиакарбоцианины (ТКЦ). По этой причине, а также из-за десенсибилизирующих свойств ТДКЦ уровень спектральной чувствительности в указанной области существенно ниже, чем в красной зоне спектра, сенсibilизируемой ТКЦ. Из теоретических представлений можно было ожидать, что использование ТКЦ с этиленовой мостиковой группировкой в хромофоре позволит расширить в длинноволновую область зону сенсibilизации ТКЦ, сохранив все преимущества сенсibilизации последними.

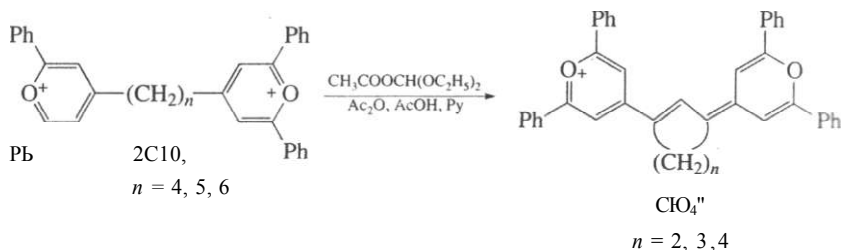
Карбоцианины - производные бензотиазола, содержащие этиленовую или триметиленовую мостиковые группировки в хромофоре - давно известны [1, 2]. Спектральные свойства красителей такого типа описаны [2] и интерпретированы [3]. Описаны также некоторые карбоцианины с виниленовым мостиком в хромофоре, которые были синтезированы конденсацией 2-этилтиозамещенной четвертичной соли соответствующего гетероцикла с циклопентадиеном [1, 4]. Однако общего метода синтеза, позволяющего получать подобные карбоцианины с гетероостатками разного типа, не существовало.

Нами предложен общий путь синтеза карбоцианинов с насыщенными мостиковыми группировками в хромофоре. Он состоит в конденсации оксопроизводных гетероциклов с магниорганическими соединениями, полученными из α, ω -дибромалканов с последующим взаимодействием бмс-ониевых солей с электрофильными агентами, используемыми в цианиновых конденсациях. Отметим, что до настоящего времени было описано взаимодействие оксопроизводных некоторых гетероциклов только с мономагний(литий)галогеналканами. Наиболее широко изучена реакция с магни- и литийорганическими соединениями гетероциклов, содержащих систему γ -пирона и γ -тиопирона, в результате которой образуются соответствующие соли пирилия [5-7] и тиопирилия [8]. Взаимодействие оксопроизводных других гетероциклов с магниорганическими соединениями ограничено только единичными примерами. Описано взаимодействие 1,3,3-триметилксиндола с фенилмагнийбромидом [9] и бензилмагнийбромидом [10]. Из K -метилнафтостирила и метилмагнийиодида получена соль 1,2-диметилбенз [с,(1)индолия [11].

Нами получены *бис-соли* строения I не только бензотиазола, но и ряда других пяти- и шестичленных гетероциклов: индола, бенз[с,<1]-индола, хинолина, производных пирилия [12], флавилия [13] и их тиоаналогов [12, 13]:

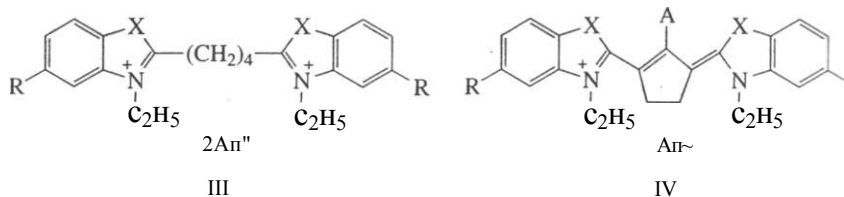


Указанные соли, особенно производные слабоэлектронодонорных гетероциклов с триэтилортоформиатом реагируют с трудом либо вовсе не реагируют. Однако их конденсацией с более активными электрофильными агентами, такими как диэтоксимилацетат, Ы-фенилэтоксиметанимин или в некоторых случаях диметилформамид, удалось получить карбоцианины II не только с этиленовой, но и с мостиковыми группировками с большим числом метиленовых групп в хромофоре:



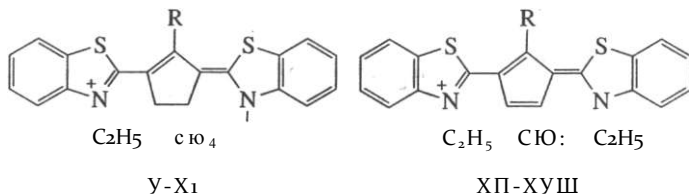
II

Бис-соли - производные бензоксазола и бензотиазола - в некоторых случаях удобнее синтезировать путем конденсации производных *о*-аминофенола и тиофенола с хлорангидридами двухосных кислот, как описано в [2, 14]. Таким путем был получен *бис-соли* III, использованные для синтеза карбоцианинов IV:



$\text{X} = 0, 5; \text{K} = \text{H, OCH}_3, \text{Cl}; \text{A} = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$

Спектральные характеристики длинноволновых полос поглощения
тиакарбоцианинов в хлористом метиле



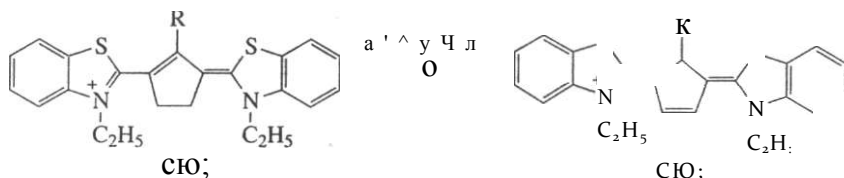
К	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\epsilon \cdot \text{ЮЛ}$ л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$	Полуширина, нм	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм) 0-и.ю)*	$\epsilon \cdot \text{ЮЛ}$ л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$	Полуширина, нм
н	V	611	18.94	87	XII	475	8.19	222
Cl	VI	625 (+14)	16.76	93	XIII	467 (-8)	7.42	220
OCH ₃	VII	599 (-12)	16.03	94	XIV	468 (-7)	9.86	214
сы	VIII	698 (+87)	10.38	117	XV	455(-20)	5.50	315
3C ₂ H ₅	IX	661 (+50)	10.08	111	XVI	479 (+4)	5.46	312
M(CH ₃) ₂	X	580 (-31)	8.64	206	XVII	454 (-21)	**	328
сн ₃	XI	623 (+12)	13.18	120	XVIII	473 (-2)	6.82	239

Примечание: * Сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ ТКЦ по сравнению с красителями V и XII.

** Краситель не удалось очистить от незначительной примеси карбоцианина XVII.

Нами разработан также синтез ТКЦ с этиленовой мостиковой группировкой в хромофоре и заместителями разной электронной природы в его мезо-положении, строения У-Х1 (таблица) [15]. Из красителей такого типа ранее описаны только карбоцианины, содержащие в мезо-положении хромофора метильную [2] и этоксигруппы [16], а также остаток морфолина [16].

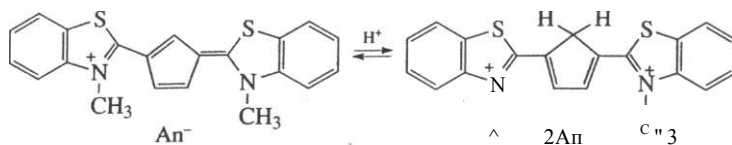
Установлено, что этиленовая мостиковая группировка в КЦ при действии на них бензохинонов дегидрируется до виниленовой:



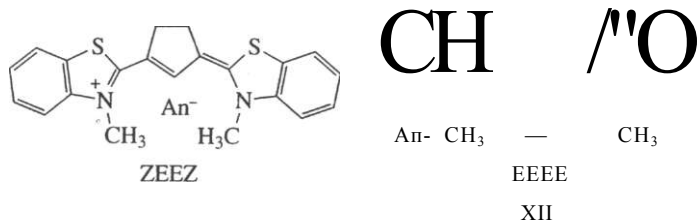
Таким путем получены ТКЦ ХП-ХУШ, приведенные в таблице.

При растворении в трифторуксусной кислоте КЦ, содержащих насыщенные мостиковые группировки в хромофоре, происходит их протонирование по а-положению хромофора подобно остальным ПК [17], в то время как введение виниленового мостика изменяет обычное направление присоединения протона. Такие КЦ протонируются по Р-положению хромофора. Это связано с тем, что у красителей с виниленовым мостиком в этом положении сосредоточен частичный отрицательный я-за-

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



Для выяснения пространственной ориентации красителей с мостиковыми группировками и заместителями в хромофоре (V, VI, VIII, XII, XIII, XV) нами совместно с А.В. Туровым* был использован метод двойного резонанса (эффект Оверхаузера). Так как в спектрах ЯМР ¹H данных соединений сигналы хорошо разрешены и практически не перекрываются, интерпретация результатов оказалась полностью однозначной. В ЖЕ8У (Бислеар ОуегБаихег ЕлбансетеШ 8реслгозсор У)-спектрах тиакробоцианина V наблюдается крос-пик, соответствующий наличию ЯЭО между протонами Ы-алкильных групп и протоном в *мезо-положении* хромофора. Напротив, в красителе с виниленовым мостиком ХП(М-метил) крос-пик обнаружен между сигналами М-СН₃-групп и протонами виниленового мостика. Тот же эффект наблюдается для ТКЦ, содержащих как этиленовый, так и виниленовый мостик и атом хлора или нитрильную группу в *мезо-положении* хромофора (красители VI, VIII, XIII, XV).



Таким образом, установлено, что введение только одного этиленового мостика в ТКЦ сопровождается изменением конформации хромофора от всюду-транс-(Е, Е, Е) до *цис-цис-Т*-(Е, Е, 2), в то время как в остальных случаях она остается всюду-*транс*-, подобно тому, как у незамещенного в хромофоре аналога.

Из сопоставления максимумов поглощения красителей V и XII с незамещенным в цепи аналогом ($\lambda_{\text{макс}} = 563 \text{ нм}$ (СН₂С1₂)) следует, что введение этиленового мостика вызывает углубление окраски <48 нм), в то время как виниленовый мостик вызывает противоположный и в количественном отношении больший эффект (88 нм). Такое влияние легко представить на основании теории возмущений, рассматривая взаимодействие граничных молекулярных орбиталей (МО) красителя и мостиковых групп с учетом того, что взаимодействовать могут уровни одинаковой симметрии [18] (рис. 1).

С использованием приема циклизации хромофора этиленовым мостиком удалось синтезировать карбоцианины, поглощающие в ближней ИК-области, вплоть

* Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко.

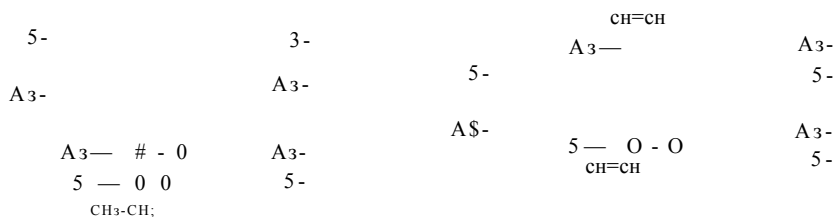
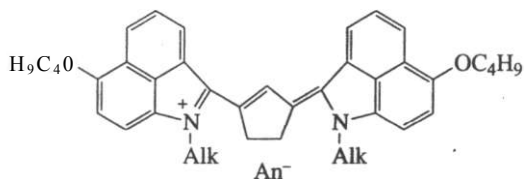


Рис. 1. Взаимодействие фронтальных уровней карбоцианина с уровнями этиленового (а) и виниленового (б) мостиков при циклизации ПЦ этиленовым и виниленовым мостиками

до 900 нм, например XIX. Его λ_{max} = 906 нм, в то время как у аналога без мостика - 835 нм.



Спектральный эффект этиленового мостика может быть использован для сдвига зоны спектральной синсбилизации ТКЦ в длинноволновую область.

В таблице сопоставлены спектральные характеристики длинноволновых полос поглощения ТКЦ, содержащих этиленовую или виниленовую мостиковые группировки и заместители в хромофоре.

Из данных таблицы видно, что в ТКЦ с этиленовым мостиком электроноакцепторные заместители (С1, СИ) вызывают bathochromный, а электронодонорные (ОСН₃, М(СН₃)₂) гипсохромный эффект, что и должно наблюдаться с учетом характера взаимодействия МО красителя и заместителя (правило Ферстера - Дюара - Нотта) [19-21], если определяющим не является стерический фактор, как можно предположить для мезо-метилзамещенного красителя XI. Влияние этилтиогруппы в карбоцианинах без мостиковых группировок [22] было объяснено тем, что у атома серы есть вакантные с1-орбитали, на которые возможен отток электронов с jgзо-положения красителя. Таким образом, этот заместитель выступает как электроноакцептор и приводит к bathochromному сдвигу полосы поглощения. Bathochromное влияние этилтиогруппы может быть объяснено и на основании эффекта обменного взаимодействия несвязанных атомов серы, предполагаемого в тех случаях, когда расстояния между ними меньше суммы их радиусов Ван-дер-Ваальса [23]. Этим эффектом, в частности, объясняют большое значение первого виниленового сдвига в ряду тиацианинов (134 нм) [23]. Интерпретация в [23] дана в рамках теории молекулярных орбиталей (МО) (рис. 2). У тиамонетинцианина хромофорная система содержит 6л электронов, расположенных на трех МО. Орбиталь, образуемая за счет взаимодействия несвязанных атомов серы, является симметричной и может взаимодействовать с МО красителя той же симметрии, понижая их энергию. В монометинцианине такой орбиталью, как видно из рис. 2, б, является высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО), что и приводит к увеличению энергетической щели между граничными

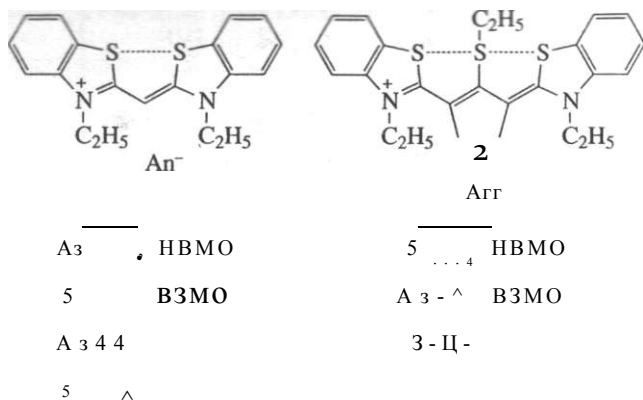


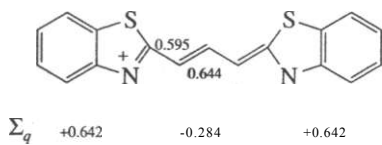
Рис. 2. Схема энергетических уровней тиамонетинцианина и красителя IX

МО, т.е. к повышению окраски. В случае тиакарбоцианина IX, в молекуле которого расстояние между атомами серы гетероостатков и алкилтиогруппы такие же, как в молекуле монометинцианина, а хромофорная система содержит 8л электронов, такой орбиталью является низшая вакантная (НВМО), понижение энергии которой и должно приводить к углублению окраски.

В ТКЦ с виниленовым мостиком как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители (как, например, СИ-группа), за исключением $8C_2H_5$, оказывают гипсохромный эффект (см. таблицу). Для выяснения причин такого гипсохромного влияния СИ-группы проанализированы вычисленные по методу Парра - Паризера - Попла значения распределения л-электронной плотности и порядки связей в молекулах незамещенного красителя XX, карбоцианина с виниленовой группировкой XII и СЫ-группой XV. Из рис. 3 видно, что отрицательный суммарный заряд на центральном фрагменте (хромофоре) увеличивается при переходе от незамещенного красителя XX к ТКЦ с виниленовым мостиком XII и к СЫ-замещенному XV. Такое смещение л-электронной плотности на пятизвездный цикл может быть объяснено образованием на нем устойчивого секстета л-электронов. Оно приводит к снижению порядков связей, соединяющих пятизвездный цикл с гетероостатками. Введение СЫ-группы вызывает дальнейшее уменьшение их порядка. Это совпадает с увеличением вибронных взаимодействий в молекуле, о чем свидетельствует увеличение величин квадратичных изменений порядков связей при возбуждении 5 в этой же последовательности [24]. Поворот по связям, порядок которых меньше полуторного, и может приводить к гипсохромному смещению полосы поглощения.

Длинноволновые полосы поглощения карбоцианинов с виниленовым мостиком почти в 2 раза менее интенсивны и значительно шире, чем у их аналогов с насыщенной мостиковой группировкой. Это вызвано различием как в их электронном, так и в пространственном влиянии. Действительно, сила осциллятора ТКЦ с виниленовым мостиком XII имеет меньшее значение ($f = 0.819$), чем у ТКЦ с незамещенным хромофором XX ($f = 0.918^1$). Протоны виниленовой группы в отличие от этиленовой лежат в плоскости молекулы красителя, поэтому вызывают в ней стерические помехи, снижающие интенсивность поглощения. Однако на уширение полос поглоще-

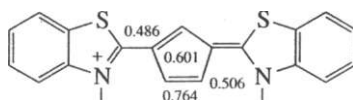
¹ Величины f /рассчитаны А.Я. Ильченко методом ППП.



$$\Sigma_q \quad +0.642 \quad -0.284 \quad +0.642$$

XX

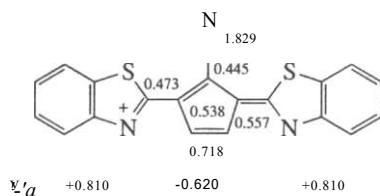
$$5 = 0.2007$$



$$+0.776 \quad -0.552 \quad +0.776$$

XII

$$5 = 0.3199$$



$$\Sigma'_a \quad +0.810 \quad -0.620 \quad +0.810$$

XV

$$8 = 0.3584$$

Рис. 3. Значения порядков л-связей в молекулах ТКЦ и величины квадратичных изменений этих связей при возбуждении (8)

ния оказывает влияние и другой фактор. Как показано А.Д. Качковским, граничные орбитали винилового мостика расположены близко к МО основного хромофора красителя, поэтому они сильнее влияют на последние, принимая участие в высших электронных переходах, существенно изменяя их природу. Первый электронный переход $5_0 \rightarrow 5_1$, который характеризуется возбуждением электрона с ВЗМО на НВМО, поляризован вдоль основной оси хромофора. В спектрах поглощения этот переход проявляется как длинноволновая полоса поглощения. Второй переход $1_0 \rightarrow 5_2$, характеризующийся переносом электронной плотности с пятичленного цикла на остальную часть молекулы, малоинтенсивен и по энергии расположен близко к $5_0 \rightarrow 5_1$ -переходу. Низкоинтенсивная полоса поглощения прячется под высокоинтенсивной длинноволновой полосой, что приводит к увеличению ширины последней.

Найдено, что красители с виниловым мостиком значительно сильнее флуоресцируют, чем с этиленовым (например, для V $\rho = 5\%$, для XII - 23) [25].

Существенно, что батохромный сдвиг полосы поглощения под влиянием этиленовой группы обусловлен повышением уровня ВЗМО красителя. Уровень НВМО при этом не понижается, так как коэффициенты на нем практически равны нулю. Это должно способствовать сохранению высокой эффективности спектральной сенсбилизации такими красителями. Как видно из рис. 4, на котором сопоставлены спектры поглощения 5,5'-диметоксиакарбозианина с мостиковой группой в растворе со спектром в А§Br(1)-эмульсиях длинноволновые Тагретаты с $X_{\text{макс}}$ поглощения > 700 нм. В этой же области они и сенсбилизуют фотоэмульсию. Однако рассматриваемый краситель вызывает вуалирование фотослоев. Вероятная причина этого состоит в его адсорбции на примесных (А§Аи)3-центрах и восстановлении на них ионов серебра с превращением их в центры вуали. Восстановительные свойства красителя, как следует из квантово-химических расчетов, могут быть связаны с подвижностью протонов метиленовых групп мостика и с их склонностью окисляться в анионном состоянии с удалением двух электронов и двух протонов с образованием винилового

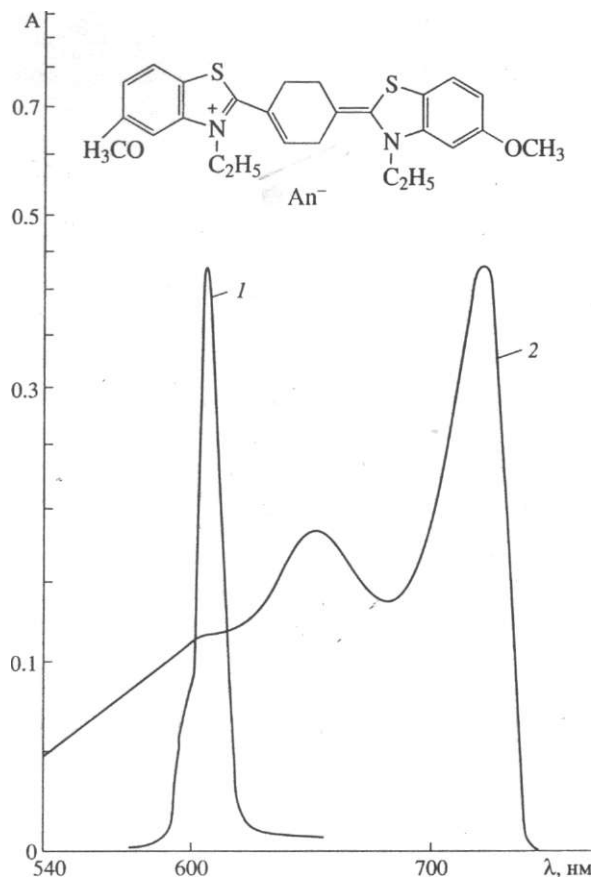


Рис. 4. Спектры поглощения 5,5'-диметокситиакарбоцианина с этиленовым мостиком в хромофоре: в метанольном растворе - 1; в А§Br(1)-эмульсии с кубическими микрокристаллами - 2

мостика, подобно тому, как это происходит при действии на указанные красители л-хинона.

Для ингибирования вуалирования по предполагаемому механизму были выбраны два пути: 1) изоляция агрегатов красителя от примесных (А§, Аи)5-центров и 2) подавление подвижности протонов метиленовых групп красителя. В качестве изолятора использовали нульметинмероцианин, содержащий остатки Ы-метил-1,2-дигидропиридина и И-этилтиазолидинтиона. Для подавления подвижности протонов мостика в эмульсию вводили аскорбиновую кислоту, которая, кроме того, является восстановителем, поэтому можно было ожидать ее суперсенсibiliзирующего действия по механизму захвата дырок агрегата.

Оказалось, что применение в сочетании этих двух соединений на А§Br(1)-эмульсии с кубическими микрокристаллами практически полностью устраняет десенсибилизирующее и вуалирующее действие указанного красителя [26].

Таким образом, с помощью тиакарбоцианинов с диметиленовым мостиком в ПЦ возможно осуществление эффективной спектральной сенсibiliзации в дальней красной и ближней ИК-области спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Натег Р.М.* ТЪе Суашпе Оуез апсl Келa(есl Сошроипск. МУ. - Ы.: Іп(ег5. Рибl., 1964.
2. *Уиенко И.К.* // Укр. хим. журн. 1950. Т. 16. С. 450.
3. *Сломинский ЮЛ., Дядюша Г.Г., Уиенко И.К. и др.* // Укр. хим. журн. 1974. Т. 40. С. 1163.
4. *Пскеп О.Е., Кеп4аl П.О.* // СЫппа. 1961. В. 15. № 1.5. 110.
5. *ВаеуегА., Рксагiй].* И ПЕЫ§5 Апп. СЪет. 1911. В. 384. 5. 208.
6. *Напег К., Ки§ег Н.* // ЫЕЫ§8 Апп. СЪет. 1958. В. 618. 5. 140.
7. *Дорофеевко Г.Н., Коблик А.В., Полякова Т.И., Тертое Б.А.* // Химия гетероцикл. соединений. 1972. С. 1580.
8. *Шт^езК., Шпек О.* // Нелу. СЫт. Асла. 1956. В. 39. 5. 217.
9. *ЗетсЪ. О.* // МопааЪейе Нег СЪегше. 1906. В. 27. 8. 1223.
10. *ВзипегК.* // СЪет. Вер. 1905. Ва 38. Р. 1359.
11. *ВеШ Н., Ыае/К. И Оуех апсl Р^теШя.* 1980. V. 1. Р. 139.
12. *Кудинова М.А., Майборода Е.И., Сломинский ЮЛ., Толмачев А.И.* // Химия гетероцикл. соединений. 1994. № 9. С. 1186.
13. *Кудинова М.А., Майборода Е.И., Сломинский ЮЛ., Толмачев А.И.* // Химия гетероцикл. соединений. 1993. № 10. С. 1319.
14. *Пат. 811947.* Франция. Опул. 26.04.37//2Ы. 1937.-П. 4150.
15. *Майборода Е.И., Сломинский ЮЛ., Толмачев А.И.* // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68. № 6. С. 106.
16. *Ган§НанеIE., ВеНгтапн К., ВасИ С. П.* Ргакl. СЪепие. 1983. В. 325. № 5. 5. 811.
17. *Толмачев А.И., Корнилов М.Ю., Карабан Е.Ф.* // Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 817. '
18. *Сломинский ЮЛ., Дядюша Г.Г., Уиенко И.К. и др.* // Укр. хим. журн. 1974. Т. 40. С. 1163.
19. *Ферстер Т.* // Успехи химии. 1940. Т. 9. № 1. С. 71.
20. *Эеужаг М.І.5. Ш.* СЪет. 5ос. 1950. № 3. 8. 2329.
21. *Кпои Е.В. П.* СЪет. 5ос. 1951. № 2. 5. 1024. •
22. *Ильченко А.Я. Лифишиц Э.Б., Язупольский Л.М.* // Укр. хим. журн. 1978. Т. 44. № 9. С. 942.
23. *РаЫап /., Нантапн Н., РаЫап К.* // Те(гаНесlгоп. 1973. V. 29. Р. 2609.
24. *Ищенко А.А.* Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наук. думка, 1994. С. 23.
25. *Сломинский ЮЛ., Качковский А.Д., Пржонская О.В. П Та. XVI* Укр. конф. по орган, химии. Тернополь. 1992. Ч. 2. С. 298.
26. *Рожкова Л.В., Шатино Б.И., Сломинский ЮЛ., Толмачев А.И.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 2. С. 10.

Поступила в редакцию
20.12.2002