

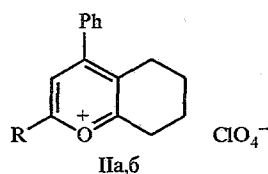
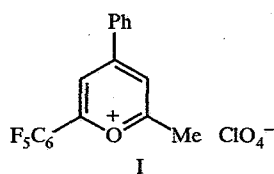
А. И. Толмачев, Н. А. Деревянко, А. А. Ищенко,
М. А. Кудинова, И. Ю. Каргаполова, Н. А. Орлова,
Т. Н. Герасимова

ПИРИЛОЦИАНИНЫ

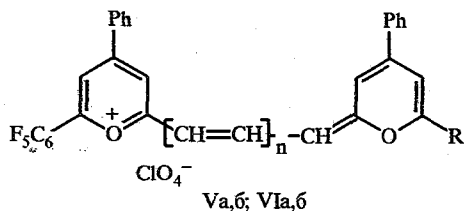
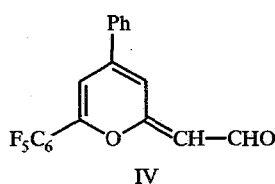
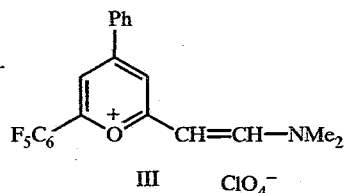
37*. ПИРИЛО-2-ЦИАНИНЫ С ПЕРФТОРФЕНИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Синтезированы симметричные и несимметричные пирило-2-цианины, содержащие остатки 6-перфторфенил-4-фенилпирилия. На примере этих соединений проанализировано влияние замены фенильных групп перфторфенильными на характеристики длинноволновых полос в электронных спектрах поглощения красителей рассматриваемого типа. Показано, что такая замена приводит к уменьшению эффективной длины и электронодонорности содержащих эти группы гетероостатков. Первый эффект вызывает гипсохромный сдвиг полос поглощения, второй — уширение этих полос в связи с возрастанием вибронных взаимодействий в молекулах и их сольватацией.

В работе [2] на примере симметричных 4,4',6,6'-тетрафенилзамещенных пирило-2-карбоцианинов показано, что введением заместителей (R) различной электронной природы в *para*-положения к их фенильным группам можно направленно влиять на положение, интенсивность и форму полос поглощения. Оказалось, что как типичные электронодонорные (R = OCH₃), так и электрооакцепторные (R = NO₂) заместители действуют на окраску в одном направлении — углубляют ее [2]. Одной из основных причин этого

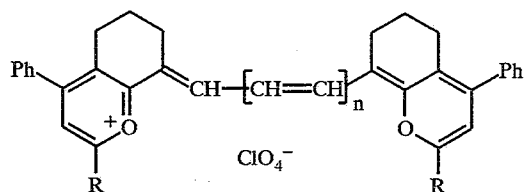


II a R = C₆F₅; б R = C₆F₄OMe



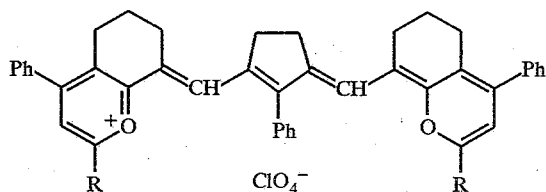
Va,б n = 1; VIa,б n = 2; V, VI a R = C₆F₅, б R = Ph

* Сообщение 36 см. [1].



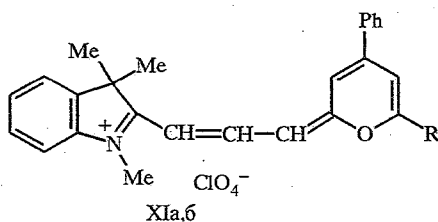
VIIa-в, VIIIa,б, IXa,б

VIIa-в n = 0; VIIIa,б n = 1; VII-IX a R = C₆F₅,
б R = Ph, в R = C₆F₄-OMe-p



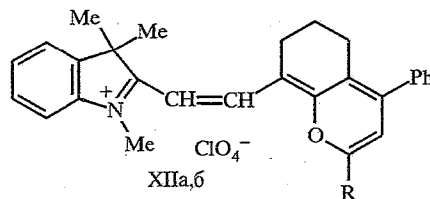
Xa,б

Xa R = C₆F₅; б R = Ph



XIa,б

XI a R = C₆F₅; б R = Ph



XIIa,б

XII a R = C₆F₅; б R = Ph

является возможность удлинения хромофора в направлении вводимого заместителя R. Поэтому судить о влиянии электронного эффекта последнего на окраску при таком замещении затруднительно.

В настоящей работе синтезированы пирило-2-цианины, содержащие в положениях 6 и 6' перфторфенильные группы, не способные существенно удлинять хромофор по сравнению с фенильными аналогами, и изучены электронные спектры поглощения этих соединений в качестве исходных. Для получения указанных красителей использовали соли I—III [3] и 2-формилметилден-2Н-пиран (IV) — продукт щелочного омыления соли III [4, 5]. Проведение реакции в растворе ацетонитрила позволило существенно повысить выход альдегида IV (80% по сравнению с 21%, указанным в работе [5]).

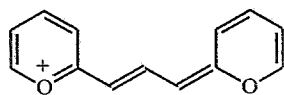
Из соединений I—IV получены целевые красители Va—XIIa и VIIв. Карбоцианины Va, VIIa,в синтезировали конденсацией соответствующих пирилевых солей с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты, которую проводили в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом в присутствии безводного ацетата натрия. При этом краситель Va образуется с низким выходом (12%). Заметно более высокого выхода этого соединения (50%) удалось достичь при его получении взаимодействием пирилевой соли I с альдегидом IV. Дикарбоцианины VIa и VIIIa синтезированы конденсацией соответствующих пирилевых солей I и IIa с хлоридом фенил(3-фениламинопропен-2-илиден)аммония, которую проводили в описанных выше условиях получения карбоцианинов.

Трикарбоцианины IXa и Xa получены в тех же условиях конденсацией соли IIa соответственно с хлоридом фенил(5-фениламинопента-2,4-диенилиден)аммония и его аналогом с диметиленовым мостиком в цепи.

Несимметричные (пирило)(индо)триметилцианины XIa и XIIa синтезированы из соответствующих солей I, IIa и 1,3,3-триметил-2-формилметилден-3Н-индолия в уксусном ангидриде.

В табл. 1 и 2 для растворов перфторфенилзамещенных симметричных (Va—Xa) и несимметричных (XIa, XIIa) красителей в хлористом метиле и ацетонитриле наряду с λ_{\max} и $\lg \epsilon$ приведены определенные по методу моментов средние положения полос M^{-1} , сила осциллятора f , ширина σ , коэффициенты асимметрии γ_1 , эксцесса γ_2 , тонкой структуры F и радиационные времена жизни τ_p первого возбужденного состояния [6]. Для сравнения в них также находятся аналогичные характеристики соответствующих известных фенилзамещенных красителей (Vб—XIIб).

Из табл. 1 по значениям λ_{\max} и M^{-1} видно, что полосы поглощения в обоих растворителях симметричных красителей Va—Xa с заместителями $R = C_6F_5$ гипсохромно смещены относительно полос соответствующих соединений Vб—Xб, имеющих $R = C_6H_5$. Такое различие может быть связано с электронным и стерическим эффектом указанных заместителей. Из данных квантово-химических расчетов катиона XIII, выполненных аналогично работе [2], следует, что в его положениях б и б' при возбуждении



XIII

электронная плотность возрастает. Согласно теории возмущений МО [7], введение электроноакцепторных заместителей, к которым относятся перфторфенильные группы, должно приводить к батохромному сдвигу. Поскольку в нашем случае наблюдается обратная картина, то можно заключить, что доминирующее влияние на окраску фторсодержащих красителей оказывает стерический фактор. Действительно, вследствие пространственных препятствий между *орто*-атомами фтора и пирилевым циклом группа C_6F_5 в значительной степени выведена из плоскости хромофора, тогда как торсионный угол группы C_6H_5 с этой плоскостью не превышает 10° [8]. Следовательно, гипсохромный сдвиг при переходе от соединений Vб—Xб, к соединениям Va—Xa обусловлен, главным образом, меньшим участием в сопряжении перфторфенильных групп по сравнению с фенильными в положениях б и б'. С этим обстоятельством согласуются более низкие значения экстинкций и сил осцилляторов у цианинов Va—Xa по сравнению с цианинами Vб—Xб.

Переход от карбоцианина VIIa, содержащего группы C_6F_5 , к его аналогу VIIв с группами $C_6F_4OCH_3$ -*n* сопровождается углублением окраски на 8 и 9 нм в хлористом метиле и ацетонитриле соответственно благодаря увеличению эффективной длины концевых ядер пирилия за счет замены атома фтора электронодонорной метоксигруппой. Влиянием последней объясняется и сдвиг в сильное поле (на 0,34 м. д.) сигнала протона 5-Н пирилевого цикла в спектре ПМР соединения VIIв относительно сигнала аналогичного протона соединения VIIa (см. табл. 1 и экспериментальную часть).

Радиационные времена жизни рассчитаны по формуле:

$$\tau_p = \frac{1,511 \cdot 10^9}{f \bar{\nu}^2}$$

где $\bar{\nu} = 10^7/M^{-1}$ — средняя частота нормированного распределения фотонов (центр тяжести полосы) в cm^{-1} . Эта величина представляет интерес для теории безызлучательных процессов, особенно при замене связей С—Н, обладающих высокими частотами валентных колебаний, низкочастотными связями С—F. Дело в том, что обертоны первых оказывают заметное влияние на дезактивацию электронно-возбужденных состояний красителей, поглощающих в ближней ИК области спектра, вследствие частичного перекрытия с полосами их длинноволновых электронных переходов [6].

Снижение частот таких колебаний при замене атомов водорода атомами фтора уменьшает степень упомянутого перекрытия, что должно отразиться на безызлучательных процессах. Из табл. 1 видно, что величины τ_p у перфторфенилзамещенных пирилоцианинов Va—Xa выше, чем у фенилзамещенных Vб—Xб. В основе этого различия лежит конкуренция двух факторов — силы осциллятора и средней частоты. Уменьшение первого при переходе от соединений Vб—Xб к соединениям Va—Xa должно приводить к росту τ_p в этом ряду, а увеличение $\bar{\nu}$ при том же переходе, наоборот, к снижению радиационного времени. Из экспериментальных данных можно заключить, что повышение τ_p при замене фенильных групп у пирилоцианинов Vб—Xб перфторфенильными связано преимущественно с понижением f при такой замене.

Перфторфенилзамещенные красители Va—Xa, как и их фенилзамещенные аналоги Vб—Xб, имеют широкие полосы с сильно выраженной колебательной структурой, свидетельствующие о том, что у первых, как и у последних, существенный вклад в формирование контура полос вносят при возбуждении связи C(3)—C(4) пирановых остатков, на долю которых приходится третья часть вибронных взаимодействий всего катиона [9]. Однако полосы поглощения пирилоцианинов Va—Xa (R = C₆F₅) шире аналогичных полос соответствующих красителей Vб—Xб (R = C₆H₅) (табл. 1). Сказанное имеет место как в слабосольватирующем хлористом метиле, так и в сильносольватирующем ацетонитриле. Уширение полос при переходе от красителей Vб—Xб к Va—Xa сопровождается в первом

Таблица 1

Характеристики длинноволновых полос поглощения растворов красителей Va,б—Xa,б в хлористом метиле и ацетонитриле

Соединение	Растворитель*	λ_{max} , нм	lg ϵ	M ⁻¹ , нм	f	σ , см ⁻¹	γ_1	γ_2	F	τ_p
Va	1	710, 780	4,79; 4,89	720,1	0,66	1217	1,05	1,6	0,063	11,9
	2	702, 769	4,75; 4,79	701,9	0,70	1365	1,19	2,6	0,059	10,6
Vб	1	730, 800	4,77; 4,93	739,6	0,78	1176	1,17	2,2	0,064	10,6
	2	725, 790	4,76; 4,80	721,6	0,77	1279	1,09	1,9	0,057	10,2
VIa	1	800, 890	4,90; 5,05	814,2	1,05	1251	1,20	1,7	0,080	9,56
	2	789, 870	4,80; 4,83	780,1	0,90	1549	1,55	4,0	0,098	10,2
VIб	1	820, 910	4,91; 5,08	839,5	1,12	1137	1,32	2,9	0,083	9,51
	2	808, 895	4,88; 4,93	810,7	1,05	1328	1,26	2,7	0,067	9,46
VIIa	1	742, 820	4,65; 4,79	751,2	0,44	1201	1,23	2,5	0,071	19,4
	2	736, 804	4,52; 4,58	737,6	0,46	1338	1,43	3,6	0,079	17,9
VIIб	1	760, 835	4,59; 4,79	781,9	0,51	1146	1,26	2,7	0,074	18,1
	2	830	4,72	768,3	0,53	1236	1,29	2,8	0,068	16,8
VIIIa	1	820, 910	4,85; 5,06	838,1	0,70	1138	1,36	3,0	0,088	15,2
	2	808, 890	4,68; 4,76	809,9	0,65	1367	1,50	3,8	0,089	15,3
VIIIб	1	845, 940	4,88; 5,14	874,4	0,96	1071	1,44	3,4	0,092	12,0
	2	930	4,96	848,3	0,87	1241	1,32	3,0	0,075	12,5
IXa	1	910, 1015	4,98; 5,21	942,6	0,95	1108	1,38	3,1	0,089	14,1
	2	893, 993	4,77; 4,79	861,0	0,86	1923	1,72	4,8	0,114	13,0
IXб	1	934, 1050	4,92; 5,20	971,9	1,07	1022	1,47	3,4	0,099	13,3
	2	1033	4,91	892,1	1,10	1756	1,70	4,7	0,112	10,9
Xa	1	965, 1085	4,89; 5,08	987,5	0,82	1220	1,15	1,8	0,059	18,0
Xб	1	1005, 1136	4,9; 5,10	1044,5	0,96	1080	1,20	2,1	0,063	17,2

* Хлористый метилен (1), ацетонитрил (2).

Характеристики длинноволновых полос поглощения красителей XIa,б и XIIa,б в хлористом метиле и ацетонитриле

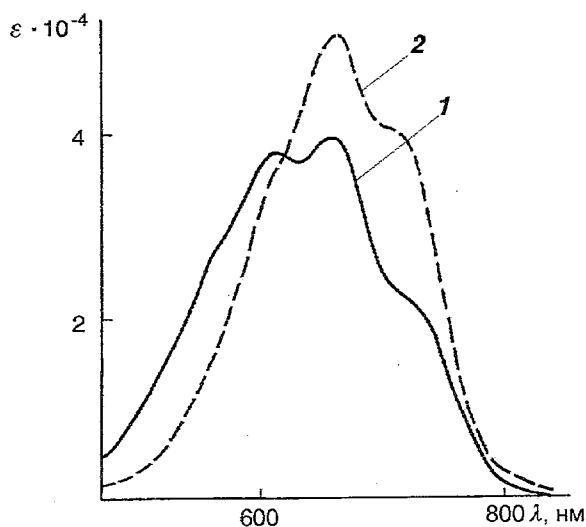
Со- еди- не- ние	Ра- ство- ри- тель*	λ_{\max} , нм	$\lg \epsilon$	M^{-1} , нм	D_M , нм	f	σ , см^{-1}	γ_1	γ_2	F	τ_p , нс
XIa	1	610, 655	4,58; 4,60	611,2	11,9	0,79	1951	0,86	1,4	0,030	7,16
	2	610, 640	4,60; 4,59	601,8	9,1	0,82	2162	0,99	2,2	0,047	6,71
XIб	1	654, 682	4,71; 4,63	641,1	-8,3	0,76	1450	0,89	1,5	0,031	8,17
	2	650	4,72	630,0	-9,3	0,83	1616	0,87	1,7	0,030	7,26
XIIa	1	612, 652	4,62; 4,68	624,4	14,2	0,79	1704	0,92	2,0	0,035	7,47
	2	605, 640	4,60; 4,63	609,1	19,6	0,76	1826	1,02	2,4	0,046	7,37
XIIб	1	660, 706	4,76; 4,68	651,6	2,4	0,78	1380	1,01	2,0	0,039	8,22
	2	657	4,71	640,9	3,2	0,74	1470	0,95	1,9	0,033	8,47

* 1 — хлористый метилен; 2 — ацетонитрил.

растворителе уменьшением коэффициентов асимметрии, эксцесса и тонкой структуры, а во втором величина σ изменяется симбатно с коэффициентами γ_1 , γ_2 и F (табл. 1). Такое изменение характеристик формы полос, как и следует из работы [6], указывает на то, что различие в этой форме у соединений Va—Xa и Vб—Xб определяется в хлористом метиле преимущественно вибранными взаимодействиями, а в ацетонитриле — межмолекулярными взаимодействиями с растворителем. Более сильная сольватация фторсодержащих пирилоцианинов подтверждается также большими величинами уширения полос $\Delta\sigma$ по сравнению с теми же величинами их фенилзамещенных аналогов при замене хлористого метилена ацетонитрилом. Причем различие в указанных величинах для красителей Va—IXa и Vб—IXб закономерно возрастает с длиной цепи. Так, в ряду пирилоцианинов Va—IXa величины $\Delta\sigma$ соответственно равны 148, 298, 137, 229 и 815, а в ряду Vб—IXб — 103, 191, 90, 170, 734 см^{-1} . Аналогичные эффекты при замене растворителей наблюдаются и для величин $\Delta\nu$. В случае соединений Va—IXa они соответственно равны 360, 537, 245, 416, 1005, Vб—IXб — 337, 423, 227, 352, 921 см^{-1} .

Следует отметить, что с ростом n более сильная сольватация фторсодержащих красителей Va—IXa по сравнению с их аналогами Vб—IXб с незамещенными фенильными заместителями прослеживается и в хлористом метиле. Это проявляется, с одной стороны, в меньших величинах сужения полос поглощения при удлинении полиметиновой цепи у пирилоцианинов с насыщенными циклическими группировками VIIa—IXa по сравнению с теми же величинами у их аналогов VIIб—IXб. С другой стороны, это вызывает уширение полос в ряду фторсодержащих красителей Va, VIa с открытой цепью, в противоположность их аналогам Vб, VIб, у которых рост n вызывает сужение полос в хлористом метиле (табл. 1). Последнее в отсутствие сильных сольватационных эффектов должно иметь место при удлинении полиметиновой цепи, так как рост n у симметричных красителей сопровождается закономерным ослаблением вибранных взаимодействий [6].

Контур полос поглощения несимметричных красителей XIa,б и XIIa,б слишком сложен (см. рисунок) для того, чтобы по значениям λ_{\max} сделать объективные выводы об окраске и величинах девиаций, характеризующих электронодонорность (основность) гетероостатков, несмотря на то, что эти соединения принадлежат к одному и тому же структурному типу. Его сложность обусловлена, с одной стороны, тем, что при изменении электронной асимметрии максимумы полос могут быть обусловлены



Электронные спектры поглощения несимметричных красителей XIa (1) и XIb (2) в хлористом метиле (C ~ 2 × 10⁻⁵)

разными вибранными переходами, а с другой стороны, в расщеплении полосы чисто электронного перехода участвует не только полносимметричное валентное колебание углерод-углеродных связей главной оси хромофора, но и связи C(3)—C(4). По тем же причинам затруднительно сравнивать электронодонорности по соотношениям интенсивностей основного и побочного максимумов полос. Величины M⁻¹ усреднены по всем вибранным подуровням и поэтому дают объективную оценку положения полос любой формы. Из сравнения этих величин видно, что перфторфенилзамещенные красители XIa, XIIa поглощают свет в более коротковолновой области спектра, чем их фенилзамещенные аналоги XIb, XIIb.

Сделать однозначный вывод об относительных электронодонорностях концевых гетероатомов по величинам девиации D_M, вычисленным на основании M⁻¹, затруднительно, что, по-видимому, связано с сильным различием в областях поглощения материнских красителей (>200 нм по M⁻¹) (ср. [6, 10, 11]). Однако это удалось сделать в результате анализа изменения ширины полос несимметричных красителей. Исходя из того, что значения σ фторсодержащих соединений XIa, XIIa значительно больше, чем их аналогов XIb, XIIb в дихлорметане и ацетонитриле, следует, что первые более электроасимметричны, чем последние. Поскольку остатки пирилия менее электронодонорны, чем индолия [2], то можно заключить, что замена групп C₆H₅ в положениях 6,6' пирилоцианинов электроноакцепторными группами C₆F₅ приводит к понижению электронодонорности пирановых остатков.

Увеличение электронной асимметрии при переходе от соединений XIb, XIIb к XIa, XIIa обуславливает повышение интенсивности окраски. Дополнительный вклад в это повышение вносит меньшая эффективная длина фторфенилзамещенных пирилевых остатков (более коротковолновое поглощение фторированных симметричных красителей) по сравнению с фенилзамещенными (табл. 1).

Понижение электронодонорности при замене групп C₆H₅ у симметричных пирилоцианинов Vб—Хб группами C₆F₅ соединения Va—Ха увеличивает альтернацию порядков связей в цепи от ее центра к ядрам (ср. [2]). Это приводит к усилению вибранных взаимодействий, что проявляется, главным образом, в уширении полос поглощения, уменьшении интенсивности (ε и f), асимметрии, крутизны и структурированности при переходе от соединений Vб—Хб к Va—Ха в слабонуклеофильном хлористом метиле. Кроме того, рост отклонения электронодонорности гетероатомов от ее

средней величины (близкую к таковой имеют ядра индолия [2]) увеличивает неравномерность в распределении заряда, а следствием этого является усиление нуклеофильной сольватации при переходе от фенилзамещенных Vб—Хб к перфторфенилзамещенным пирилоцианинам Va—Ха. Введение электронодонорных насыщенных мостиковых групп повышает электронодонорность пирановых остатков, о чем свидетельствуют меньшие величины σ несимметричных пирилоцианинов XIIа,б по сравнению с XIа,б. Поэтому у симметричных красителей VIIа—IXа, VIIб—IXб, содержащих насыщенные циклические группировки, повышающие равномерность в распределении заряда [12], сольватационные эффекты выражены слабее, чем у соединений с открытой цепью Va, VIа и Vб, VIб (ср., например, величины $\Delta\sigma$ в хлористом метиле и ацетонитриле).

Закономерности изменения величин σ , γ_1 , γ_2 и F при переходе от несимметричных красителей XIа, XIIа ($R = C_6F_5$) к их аналогам XIб, XIIб ($R = C_6H_5$) в хлористом метиле и ацетонитриле аналогичны таковым в рядах соответствующих симметричных соединений Va, VIIа и Vб, VIIб.

Замена фенильных групп перфторфенильными у несимметричных пирилоцианинов XIб, XIIб, в отличие от симметричных соединений Vб, VIIб, вызывает уменьшение радиационных времен жизни (табл. 1 и 2). Указанное изменение является следствием того, что сила осциллятора в первом случае изменяется слабее, чем в последнем. В результате определяющую роль в изменении τ_p -несимметричных красителей играет рост величин $\bar{\nu}$ вследствие гипсохромных сдвигов M^{-1} при переходе от соединений XIб, XIIб к XIа, XIIа.

Т а б л и ц а 3

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				$T_{пл}^*$, °C	Выход, %
		C	H	Cl	F		
III	C ₂₁ H ₁₅ ClF ₅ O ₅	<u>51,1</u>	<u>2,9</u>	<u>7,3</u>	<u>19,2</u>	209...210	76
		51,3	3,0	7,2	19,3		
IV	C ₁₉ H ₉ F ₅ O ₂	<u>62,8</u>	<u>2,6</u>	—	<u>25,8</u>	112...113	80
		62,6	2,5		26,1		
Va	C ₃₇ H ₁₇ ClF ₁₀ O ₆	—	—	<u>4,6</u>	<u>24,3</u>	291...292	50
				4,5	24,3		
VIa	C ₃₉ H ₁₉ ClF ₁₀ O ₆	<u>57,6</u>	<u>2,3</u>	—	<u>23,4</u>	225...226	14
		57,9	2,3		23,5		
VIIa	C ₄₃ H ₂₅ ClF ₁₀ O ₆	<u>59,9</u>	<u>3,0</u>	<u>3,9</u>	<u>21,5</u>	170...171	73
		59,8	2,9	4,1	22,0		
VIIв	C ₄₅ H ₃₁ ClF ₈ O ₈	<u>61,2</u>	<u>3,6</u>	<u>4,5</u>	<u>17,0</u>	287...289	73
		60,9	3,5	4,0	17,1		
VIIIa	C ₄₅ H ₂₇ ClF ₁₀ O ₆	<u>60,3</u>	<u>3,0</u>	<u>3,7</u>	<u>21,3</u>	197...198	67
		60,8	3,0	3,9	21,4		
IXa	C ₄₇ H ₂₉ ClF ₁₀ O ₆	<u>62,2</u>	<u>3,5</u>	—	<u>20,2</u>	210...211	45
		61,7	3,2		20,7		
Ха	C ₅₅ H ₃₅ ClF ₁₀ O ₆	<u>65,1</u>	<u>3,4</u>	<u>3,4</u>	<u>18,2</u>	163...164	46
		64,9	3,5	3,5	18,7		
XIa	C ₃₁ H ₂₃ ClF ₅ O ₅	—	—	<u>5,8</u>	<u>15,3</u>	147...148	18
				5,7	15,3		
XIIa	C ₃₄ H ₂₇ ClF ₅ O ₅	—	—	<u>4,9</u>	<u>14,4</u>	240...241	49
				5,3	14,4		

* Соединения III, VIIа, VIIIа, VIIв, Ха и XIIа кристаллизовали из уксусной кислоты, IV — из водного спирта, Va, VIа, IXа — из ацетонитрила, XIа — из водной уксусной

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения растворов соединений Va—XPa, VIIв в хлористом метиле, стабилизированном 1% абсолютного этанола, и ацетонитриле, а также красителей VIIб—IXб, XIб, XIIб в ацетонитриле измерены на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Чистоту соединений контролировали ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Элюент ацетонитрил. Спектры ЯМР измерены на спектрометре Bruker WP-20054 на частотах 200 (¹H) и 188,2 (¹⁹F) МГц. Для спектров ПМР внутренний стандарт ГМС, для спектров ЯМР ¹⁹F—C₆F₆.

Спектральные характеристики пирилоцианинов Vб—XIIб в хлористом метиле взяты соответственно из работ [13, 14, 12, 10 и 11], а красителей Vб, VIб в ацетонитриле — из работы [9].

Математическая обработка длинноволновых полос поглощения по методу моментов осуществлена по модернизированной программе Moment [15] для персональных компьютеров на языке Бейсик.

Перхлорат 2-[2-(диметиламино)винил]-6-(пентафторфенил)-4-фенилпирилия (III). Смесь 0,436 г (1 ммоль) соли I, 1 г (10 ммоль) ДМФА в 10 мл уксусного ангидрида выдерживают при 130...140 °С 30 мин. После охлаждения реакционную массу смешивают с 200 мл эфира; осадок продукта III отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 0,370 г.

2-Формилметилеилен-6-пентафторфенил-4-фенил-2Н-пиран (IV). Смесь 0,370 г (0,75 ммоль) соли III в 15 мл ацетонитрила и 15 мл 5% водного раствора едкого натра перемешивают 1 ч при комнатной температуре, затем выливают в воду и выдерживают 2 сут. Осадок продукта V отфильтровывают, промывают водой, высушивают. Выход 0,22 г.

Перхлорат 2-[3-(6-пентафторфенил-4-фенилпиранилиден-2)пропен-1-ил-1]-6-пентафторфенил-4-фенилпирилия (Va). Смесь 0,2 ммоль перхлората I, 0,2 ммоль безводного ацетата натрия, 0,22 ммоль альдегида IV в 1,5 мл смеси (1 : 1) ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида кипятят 3 мин. Выпавший краситель VI отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром.

Перхлорат 2-[5-(6-пентафторфенил-4-фенилпиранилиден-2)пентадиен-1,3-ил-1]-6-пентафторфенил-4-фенилпирилия (VIa) получают из 0,5 ммоль перхлората I, 0,5 ммоль безводного ацетата натрия, 0,25 ммоль хлорида фенил[3-(фениламинопропен-2-илиден-1)]аммония в условиях синтеза красителя Va.

Перхлорат 2-пентафторфенил-4-фенил-8-[2-(2-пентафторфенил-4-фенил-6,7-дигидро-5Н-1-бензопиранил-8)метилеилен]-5,6,7,8-тетрагидро-1-бензопирилия (VIIa) получают из 0,25 ммоль соли Па, 0,25 ммоль безводного ацетата натрия и 0,5 мл ортомуравьиного эфира аналогично красителю Va. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,83 (4Н, м, 6-СН₂); 2,82 (4Н, м, 5-СН₂); 2,96 (4Н, м, 7-СН₂); 6,97 (2Н, с, 3-СН); 7,48 (10Н, м, Ph); 8,38 м. д. (1Н, с, *мезо*-Н). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): 1,52; 13,84; 22,59 м. д. Соотношение интенсивностей сигналов 2 : 1 : 2 соответственно.

Перхлорат 2-пентафторфенил-4-фенил-8-[3-(2-пентафторфенил-4-фенил-6,7-дигидро-5Н-1-бензопиранил-8)пропен-2-илиден-1]-5,6,7,8-тетрагидро-1-бензопирилия (VIIIa) получают из соли Па аналогично красителю VIa.

Перхлорат 2-пентафторфенил-4-фенил-8-[5-(2-пентафторфенил-4-фенил-6,7-дигидро-5Н-1-бензопиранил-8)пентадиен-2,4-илиден-1]-5,6,7,8-тетрагидро-1-бензопирилия (IXa) получают из соли Па и хлорида фенил-[5-(фениламинопента-2,4-диенилиден)]аммония аналогично красителю VIIIa.

Перхлорат 2-(4-метокситетрафторфенил)-4-фенил-8-[2-(4-метокситетрафторфенил)-4-фенил-6,7-дигидро-5Н-1-бензопиранил-8]метилеилен]-5,6,7,8-тетрагидро-1-бензопирилия (VIIв) получают аналогично красителю VIIIa из соли Пб и ортомуравьиного эфира кипячением в течение 30 мин. Продукт пересаждают из нитрометана эфиром. ЭСП, λ_{max}, нм, (lg ε), в CH₂Cl₂: 753 (4,67); 828 (4,79); в CH₃CN: 745 (4,62); 813 (4,67). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 1,76 (4Н, м, 6-СН₂); 2,95 (4Н, м, 7-СН₂); 4,18 (6Н, т, J = 1 Гц, OMe); 7,31 (5Н); 7,58 (Ph); 8,40 м. д. (*мезо*-Н). Спектр ЯМР, ¹⁹F (DMCO-D₆): 4,48; 20,48 м. д. Соотношение интенсивностей сигналов 1 : 1 соответственно.

Перхлорат 8-[2,4-диметилен-5-(2-пентафторфенил-4-фенил-6,7-дигидро-5Н-1-бензопиранил-8)-3-фенилпентадиен-2,4-илиден-1]-2-пентафторфенил-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-1-бензопирилия (Xa) получают из соли Па и хлорида фенил[2,4-диметилен-3-фенил-5-(фениламинопента-2,4-илиден)]аммония аналогично красителю IXa.

Перхлорат 1,3,3-триметил-2-[3-(4-фенил-6-пентафторфенилпиранилиден-2)пропен-1-ил-1]-3Н-индолия (XIa). Смесь 0,5 ммоль соли I, 0,55 ммоль 1,3,3-триметил-2-формилметилеилен-3Н-индолина в 2 мл уксусного ангидрида выдерживают при 130...135 °С 30 мин. Краситель пересаждают из ацетонитрила 20% хлорной кислотой.

Перхлорат 1,3,3-триметил-2-[2-(2-пентафторфенил-4-фенил-6,7-дигидро-5Н-1-бензопиранил-8)винил-3Н-индолия (ХIIa) получают из соли IIa аналогично красителю ХIa. Продукт осаждают насыщенным водным раствором перхлората натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудинова М. А., Курдюков В. В., Качковский А. Д., Толмачев А. И. // ХГС. — 1998. — № 4. — С. 494.
2. Бойко И. И., Дерезянко Н. А., Ищенко А. А., Маркина Т. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1986. — № 12. — С. 1607.
3. Орлова Н. А., Герасимова Т. Н., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 1313.
4. Орлова Н. А., Герасимова Т. Н., Дерезянко Н. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // Физика и химия полиметиновых красителей: Тез. докл. V Всесоюз. симпозиума. — Черноголовка, 1989. — С. 58.
5. Каргаполова И. Ю., Орлова Н. А., Шакиров М. М., Герасимова Т. Н. // ХГС. — 1996. — № 9. — С. 1188.
6. Ищенко А. А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. — Киев: Наукова думка, 1994. — 232 с.
7. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1977. — 695 с.
8. Толмачев А. И., Корнилов М. Ю., Шулежко Л. М., Туров А. В. // Теор. и эксперим. химия. — 1975. — Т. 11, № 4. — С. 556.
9. Толмачев А. И., Дерезянко Н. А., Ищенко А. А. // ХГС. — 1982. — № 9. — С. 1178.
10. Кудинова М. А., Дерезянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 903.
11. Кудинова М. А., Дерезянко Н. А., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1981. — № 10. — С. 1327.
12. Ищенко А. А., Кудинова М. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ЖОрХ. — 1986. — Т. 22. — С. 170.
13. Кудинова М. А., Дерезянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 898.
14. Кудинова М. А., Дерезянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1981. — № 9. — С. 1195.
15. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А. // Сборник аннотаций программ для молекулярной спектроскопии. — Новосибирск: ИОХ СО АН СССР, 1977. — С. 22.

Институт органической химии
НАН Украины, Киев 253094

Поступило в редакцию 24.06.97

Новосибирский институт органической химии
СО РАН, Новосибирск 630090, Россия