

М. А. Кудинова, В. В. Курдюков, А. В. Качковский,  
А. И. Толмачев

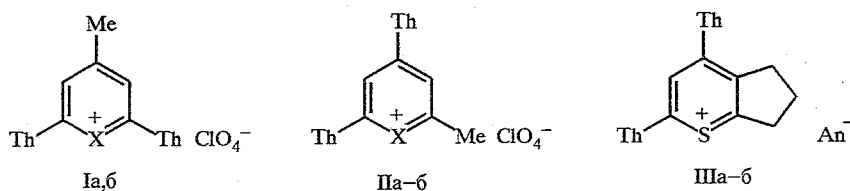
### ПИРИЛОЦИАНИНЫ

#### 36\*. $\alpha$ -ТИЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРИЛО- И ТИОПИРИЛОЦИАНИНЫ

Синтезированы симметричные и несимметричные 2,6-(и 4,6-)-ди- $\alpha$ -тиенилзамещенные  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пирило- и -тиопирилоцианины. Обсуждается влияние замены фенильных групп  $\alpha$ -тиенильными на спектральные характеристики в электронных спектрах поглощения полученных красителей. Найдено, что такая замена приводит к уменьшению эффективной длины и увеличению электронодонорности содержащих эти группы гетероостатков. Более глубокая окраска тиенилзамещенных красителей обусловлена взаимодействием полиметинового и квазилокального электронных переходов.

Полиметиновые красители на основе фенилзамещенных солей пирилия и тиопирилия хорошо изучены (см. [2] и цитированную там литературу). С целью поиска полиметиновых красителей, поглощающих в ближней ИК области, в настоящей работе синтезированы аналоги указанных красителей, содержащие вместо фенильных заместителей тиенильные остатки, и изучены их спектральные свойства. Получение красителей такого типа до настоящего времени описано не было.

В качестве исходных веществ для синтеза тиенилзамещенных были использованы соли пирилия Ia [3], IIa [4] и тиопирилия Ib, IIb, IIIa,б [4].

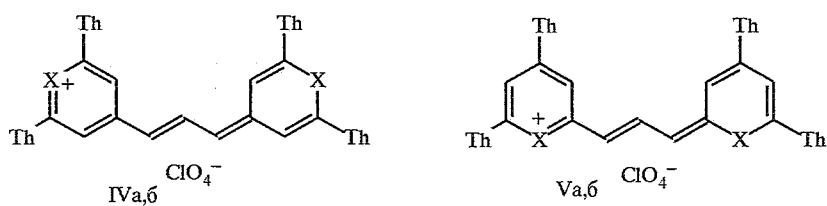


Th =  $\alpha$ -тиенил; I, II а X = O; б X = S; III а An = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; б An = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

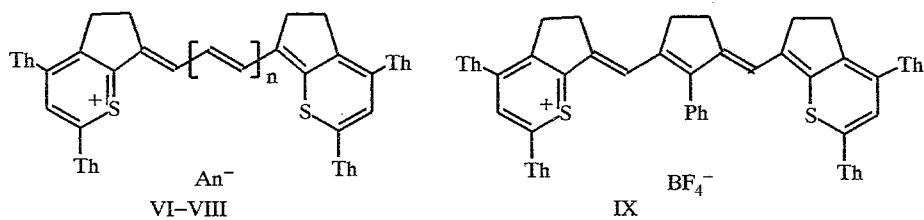
Взаимодействием соли Ia с дифенилформамидином и последующей конденсацией полученного продукта той же солью с Ia синтезирован триметинцианин (IVa). Реакцией солей Ib, IIa,б, IIIa с этиловым эфиром орто-муравьиной кислоты получены пирило- и тиопирилокарбоцианины  $\gamma$ - и  $\alpha$ -рядов (IVб, Va,б, VI), а конденсацией тиопирилиевых солей IIIa,б с соответствующими электрофильными реагентами — хлоридами дианилов малонового, глутаконового и 3-фенил-2,4-диметиленглутаконового диальдегидов синтезированы ди- и трикарбоцианины (VII—IX).

Наряду с приведенными выше полиметиновыми красителями симметричного строения конденсацией солей Ia,б—IIIa,б с *para*-диметиламинобензальдегидом получены стироловые красители (X—XII), а реакцией пирилиевой соли Ia с 2-формилметил-1,3,3-триметилиндолином — несимметричный (пирило) (индо)триметинцианин (XIII).

\*Сообщение 35 см. [1].

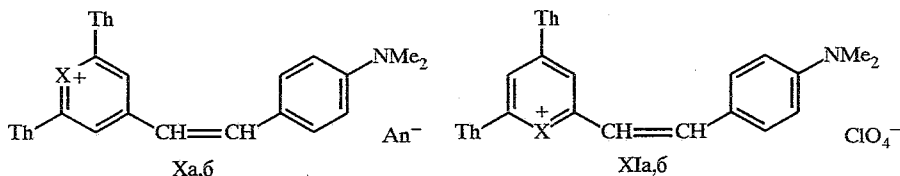


IV, V a X = O; б X = S



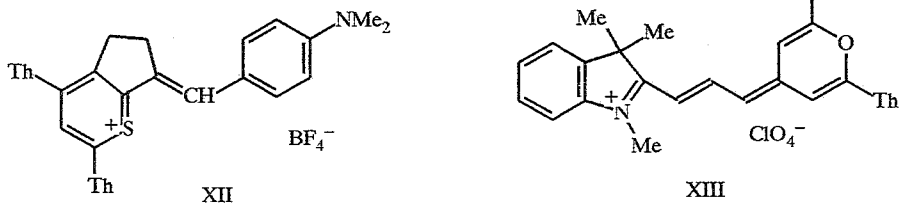
VI An =  $\text{ClO}_4^-$ , n = 0; VII An =  $\text{ClO}_4^-$ , n = 1;

VIII An =  $\text{BF}_4^-$ , n = 2



a An =  $\text{ClO}_4^-$ , X = O; б An =  $\text{BF}_4^-$ , X = S

a X = O; б X = S



В табл. 1 для растворов в хлористом метиле сопоставлены спектральные характеристики синтезированных нами красителей и их известных аналогов, содержащих вместо  $\alpha$ -тиенильных фенильные группы [2, 5, 6]. Из приведенных данных видно, что пирило- и тиопирилоцианины с  $\alpha$ -тиенильными заместителями поглощают свет в более длинноволновой области, чем их фенилзамещенные аналоги. Кроме того, у  $\alpha$ -пирило- и  $\alpha$ -тиопирилоцианинов Va,b наблюдаемые батохромные сдвиги больше ( $\Delta\lambda = 70$  и  $95$  нм), чем у их изомеров  $\gamma$ -ряда IVa,b ( $\Delta\lambda = 34$  и  $51$  нм), причем у тиопирилоцианинов IVб, Vб они больше, чем у их пирилоцианиновых аналогов IVa, Va.

В рамках теории цветности [7] влияние гетероциклических остатков на энергию длинноволнового перехода рассматривается как удлинение полиметинового хромофора. Для количественной оценки этого влияния предложен топологический индекс  $L$  — так называемая эффективная длина концевых групп [8]; при этом длина волны перехода записывается в виде  $\lambda_n = V(n + L)$ , где  $V = 100$  нм — виниловый сдвиг,  $n$  — число виниловых групп в цепи. Таким образом, параметр  $L$  указывает, какому числу виниловых групп по влиянию на положение  $\lambda_{\text{max}}$  эквивалентны концевые группы. Именно подбор гетероциклических остатков, обладающих большой

Спектральные характеристики  $\alpha$ -тиенилзамещенных солей и красителей и их фенилзамещенных аналогов в хлористом метиле

Соединение	Максимум поглощения, $\lambda_{\text{max}}$ , нм (молярный коэффициент экстинкции, $\epsilon \times 10^{-4}$ )		
	$\alpha$ -тиенилзамещенные	фенилзамещенные	$\Delta\lambda^*$
Ia	304, 330, 470 (1,78; 1,33; 2,66)	241,281, 402 (1,28; 1,54; 2,29)* <sup>2</sup>	
Iб	280, 340, 492 (2,62; 0,62; 2,65)	267, 326, 405 (2,89; 0,39; 2,06)	
IIa	279, 334 п, 378, 443 (1,07; 0,67; 2,05; 4,40)	260, 355, 384 (1,05; 1,62; 1,64)	
IIб	260, 305, 415, 458 (0,74; 1,14; 2,34; 2,64)	253, 278 п, 372 (1,04; 0,81; 2,61)	
IVa	460, 660, 720 (2,3; 5,46; 27,5)	396, 633, 686 (2,7; 5,3; 25,2)	34
IVб	482, 736, 813 (2,2; 4,6; 22,6)	402, 700, 762 (2,1; 4,6; 24,6)	51
Va	781, 870	360, 395, 730, 800 (2,8; 2,7; 5,7; 8,5)	70
Vб	449, 868, 960 (3,5; 4,3; 6,6)	375, 865 (2,3; 7,2)	95
VI	470, 926, 1050 (2,7; 4,2; 8,87)	441, 865, 965 (1,51; 4,75; 10,07)	85
VII	460, 505, 1010, 1145 (1,72; 1,66; 6,02; 12,96)	486, 940, 1055 (1,39; 7,2; 16,6)	90
VIII	430, 1125, 1275 (2, 15; 6,2; 7,9)	539, 1050, 1180 (1,4; 11,1; 14,46)	95
IX	430, 1175, 1360 (1,9; 5,41; 9,33)	589, 1105, 1262 (1,1; 7,3; 11,0)	98
Xa	460, 670 (1,9; 11,5)	393, 656 (1,89; 10,8)	14
Xб	470, 726 (1, 69; 9,54)	396, 695	55
XIa	419, 716 (5,3; 5,44)	389, 427, 675, (2,0; 4,32; 4,77)	41
XIб	445, 760 (3,74; 4,55)	450, 717	43
XII	440, 790 (4,0; 6,1)	423, 446, 715 (1,02; 1,05; 5,11)	75
XIII	420, 608, 651 (0,9; 4,75; 6,53)	374, 595, 632 (1,37; 7,42; 8,92)	19

\* $\Delta\lambda$  — батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения при переходе от Ph- к  $\alpha$ -Th-замещенному красителю.

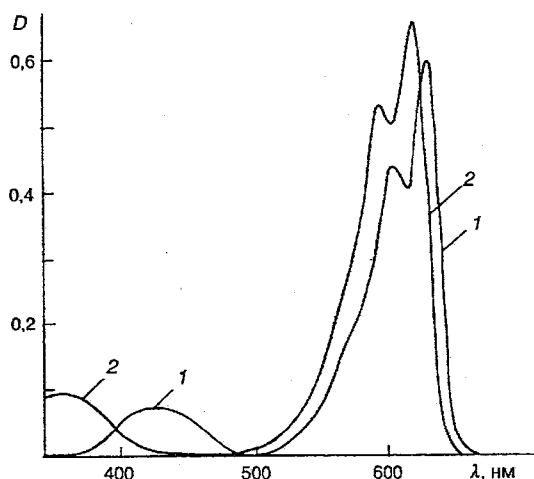
\*<sup>2</sup>Данные для соединений I—II взяты из работы [4].

эффективной длиной, является одним из основных путей перемещения поглощения ПК в длинноволновую область. Однако расчет показал, что замена фенильных остатков на  $\alpha$ -тиенильные ведет к уменьшению эффективной длины:  $\Delta L = 0,39$  для пирилевого остатка и  $\Delta L = 1,07$  для тиопирилевого. Следовательно, батохромный сдвиг полосы поглощения при переходе от фенилзамещенных пирило- и тиопирилоцианинов к их  $\alpha$ -тиенилзамещенным аналогам обусловлен иной причиной. Известно, что если гетероциклы имеют собственное глубокое поглощение, то в коротковолновой области спектров красителей могут появляться полосы, соответствующие так называемым квазилокальным переходам между МО, локализованными преимущественно в концевых остатках, и делокализованными полиметиновыми МО. В случае близкого расположения полиметиновый и локальный переходы должны взаимодействовать, в результате чего энергия первого из них должна уменьшаться, а второго — возрасти [9]. Как видно из табл. 1, в спектрах  $\alpha$ -тиенилзамещенных красителей наблюдаются полосы в области 400...500 нм, которые смещены на 70...80 нм в длинноволновую область по сравнению с полосами их фенилзамещенных аналогов. В исходных солях аналогичная замена сопровождается сходными

сдвигами длинноволновой полосы поглощения. Именно взаимодействие локального и полиметинового переходов и приводит, очевидно, к более глубокой окраске тиенилзамещенных красителей. Действительно, коротковолновые полосы всех тиенилзамещенных красителей смещены гипсохромно по сравнению с полосами соответствующих солей, в то время как для фенилпроизводных такой зависимости не наблюдается. Большой величиной этого взаимодействия обусловлен, вероятно, большой батохромный сдвиг у тиопирилоцианинов по сравнению с пирилоцианинами и у красителей  $\alpha$ -ряда по сравнению с их  $\gamma$ -изомерами. В рамках приведенного представления рассматриваемый эффект углубления окраски под влиянием тиенильных заместителей должен сохраняться в винилогических рядах красителей, что и наблюдается для соединений VI—VIII.

Отметим, что благодаря указанному эффекту  $\alpha$ -тиенилзамещенные пирило- и тиопирилоцианины поглощают значительно глубже многих или иных полиметиновых красителей. Дальнейшего углубления окраски можно достичь закреплением части их полиметиновой цепи мостиковыми группировками [10]. В результате одновременного действия этих двух факторов карбоцианин VI ( $\lambda_{\text{max}}$  1050 нм) и трикарбоцианин IX ( $\lambda_{\text{max}}$  1360 нм) поглощают свет в наиболее длинноволновой области среди всех известных полиметиновых красителей с той же длиной хромофора.

Важной характеристикой влияния гетероциклических остатков на положение электронных уровней в молекулах полиметиновых красителей является их относительная основность или, более строго, электронодонорность ( $\Phi_0$ ) [8]. Эта величина характеризует смещение граничных орбиталей красителя относительно орбиталей незамещенной полиметиновой цепи. Симметричные полиметиновые красители, содержащие гетероостатки со средним значением  $\Phi_0$  ( $45^\circ$ ), характеризуются максимальной выровненностью порядков  $\pi$ -связей и минимальным их изменением при фотовозбуждении, благодаря чему они должны быть более стабильными и обладать большей селективностью поглощения, чем красители с гетероостатками высокой или низкой электронодонорности.



Спектры поглощения в хлористом метиле: 1 — индопирилокарбоцианина XIII; 2 — фенилзамещенного аналога соединения XIII ( $C \sim 1 \cdot 10^{-5}$  г-моль/л)

Фенилзамещенные пирило- и тиопирилокарбоцианины характеризуются низкими значениями электронодонорности ( $35,5^\circ$  и  $34,9^\circ$  соответственно)

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		T <sub>пл.</sub> , °C	Выход, %
		Cl	S		
IVa	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>6</sub> S <sub>4</sub>	5,4	20,2	> 250	48
		5,6	20,4		
IVб	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	5,4	29,2	> 300	60
		5,4	29,2		
Vб	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	5,4	28,8	189...190	37
		5,4	29,2		
VI	C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	4,9	26,8	> 300	82
		5,0	27,0		
VII	C <sub>35</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	4,8	26,0	> 300	61
		4,8	26,1		
VIII	C <sub>37</sub> H <sub>27</sub> BF <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	—	25,6	> 300	56
		—	25,6		
IX	C <sub>45</sub> H <sub>33</sub> BF <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	—	22,6	> 300	50
		—	22,6		
Xa	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	—	13,6	280...281	69
		—	13,1		
Xб	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> NBF <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	—	19,2	217...218	87
		—	19,5		
XIa	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	7,4	12,8	277...278	43
		7,2	13,1		
XIб	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	6,8	18,6	239...240	50
		7,0	19,0		
XII	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> NBF <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	—	18,3	210...212	40
		—	18,5		
XIII	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> ClO <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	6,4	12,4	186...188	37
		6,7	12,1		

[11], т. е. их граничные уровни несколько смещены вниз по сравнению с красителями средней электронодонорности, поэтому увеличение указанной характеристики для этого типа красителей является актуальным. Оценить ее изменение под влиянием замены фенильных остатков  $\alpha$ -тиенильными путем вычисления девиаций ( $D$ )\* для несимметричных красителей X—XIII не представляется возможным. Этот метод неприменим, когда исходные симметричные материнские красители значительно отличаются областью поглощения [14] либо коротковолновая полоса одного из них расположена в той же области, что и длинноволновая другого [15]. В таком случае могут возникать даже отрицательные девиации. Это и обнаружено для стироловых красителей Xa,б и карбоцианина XIII, значения  $D$  которых соответственно -4, -14, -15 нм, как и для их фенилзамещенных аналогов ( $D$  -7, -8, -14). Тем не менее расчет показывает, что электронодонорность рассматриваемых гетероостатков при замене в них фенильных групп на  $\alpha$ -тиенильные возрастает ( $\Delta\Phi_0 = 10^\circ$ ). Если это так, то электронная асимметрия красителя XIII должна быть ниже, чем его фенилзамещенного аналога, что должно сопровождаться уменьшением интенсивности перехода на колебательный подуровень. Действительно, для первого из красителей соотношение интенсивностей основного и колебательного переходов составляет  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 1,37$ , в то время как для второго эта величина  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 1,20$  (рисунок).

\*  $D$  — отклонение максимума поглощения несимметричного красителя от среднего арифметического из максимумов двух «материнских» красителей симметричного строения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения синтезированных соединений измеряли на спектрофотометре СФ-20. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Элюент ацетонитрил—хлороформ (1 : 1). При расчете эффективной длины и электронодонности использовали те же параметры атомов и связей, что и в работе [11], а также учитывали поворот фенильных и  $\alpha$ -тиенильных заместителей относительно пирилиевого и тиопирилиевого ядра.

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2.

**Перхлорат 2,6-ди( $\alpha$ -тиенил)-4-{3-[2,6-ди( $\alpha$ -тиенил)пиранилиден-4]пропен-1-ил-1}пирилия (IVa).** Смесь 0,8 ммоль соли Ia и 1,1 ммоль дифенилформамидина сплавляют в течение 5 мин при 150 °С. После охлаждения плав растворяют в ацетонитриле и осаждают перхлорат 2,6-ди( $\alpha$ -тиенил)-4-анилиновинилпирилия 20% раствором хлорной кислоты. Полупродукт отфильтровывают, промывают водой, уксусной кислотой, эфиром. Выход 54%. Смесь 0,44 ммоль полученного перхлората, 0,44 ммоль соли Ia и 0,44 ммоль безводного ацетата натрия в 1,5 мл уксусного ангидрида выдерживают при 130 °С 1 ч. После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром и кристаллизуют из смеси уксусная кислота—ацетонитрил (1 : 1).

**Перхлорат 2,6-ди( $\alpha$ -тиенил)-4-{3-[2,6-ди( $\alpha$ -тиенил)тиопиранилиден-4]пропен-1-ил-1}тиопирилия (IVб).** Смесь 0,5 ммоль соли Ib, 0,7 ммоль ортомуравьиного эфира, 0,5 ммоль безводного ацетата натрия в 1 мл смеси уксусная кислота—уксусный ангидрид (1 : 1) выдерживают при 130 °С и обрабатывают, как описано выше для красителя IVa.

**Перхлорат 4,6-ди( $\alpha$ -тиенил)-2-{3-[4,6-ди( $\alpha$ -тиенил)тиопиранилиден-2]пропен-1-ил-1}тиопирилия (Vб)** получают аналогично перхлорату IVб из соли Ib.

**Перхлорат 2,4-ди( $\alpha$ -тиенил)-7-{[2,4-( $\alpha$ -тиенил)-5,6-дигидроциклопента[b]тиопиранил-7]метилен-5,6-дигидроциклопента[b]тиопирилия (VI)** получают аналогично перхлорату Vб из соли IIIa, но вместо ацетата натрия добавляют 0,5 ммоль пиридина и кипятят реакционную смесь 3 мин. Для очистки продукт переосаждают из ацетонитрила 20% хлорной кислотой.

**Перхлорат 2,4-ди( $\alpha$ -тиенил)-7-{3-[2,4-ди( $\alpha$ -тиенил)-5,6-дигидроциклопента[b]тиопиранил-7]пропен-2-илиден-1}циклопента[b]тиопирилия (VII)** получают из соли IIIa и хлорида дианила малонового диальдегида аналогично соли IVб, выдерживая реакционную смесь при 130 °С 5 мин.

**Тетрафторборат 2,4-ди( $\alpha$ -тиенил)-7-{5-[2,4-ди( $\alpha$ -тиенил)циклопента[b]тиопиранил-7]пентадиен-2,4-илиден-1}циклопента[b]тиопирилия (VIII)** получают аналогично перхлорату VII из соли IIIб и хлорида дианила глутаконового диальдегида.

**Трикарбозианин (IX)** получают по методике синтеза перхлората VII из соли IIIб и хлорида фенил[5-фениламино-2,4-диметилен-3-фенил]пентадиен-2,4-илиденаммония.

**Перхлорат 2,6-ди( $\alpha$ -тиенил)-4-[\beta-4-диметиламинофенил]этинил]пирилия (Xa), тетрафторборат 2,6-ди( $\alpha$ -тиенил)-4-[\beta-(4-диметиламинофенил)этинил]тиопирилия (Xб), перхлораты 4,6-ди( $\alpha$ -тиенил)-2-[\beta-(4-диметиламинофенил)этинил]пирилия (XIa) и -тиопирилия (XIб), а также тетрафторборат 2,4-ди( $\alpha$ -тиенил)-7-(4-диметиламинофенилметил)-5,6-дигидроциклопента[b]тиопирилия (XII)** получают выдерживанием эквимольных количеств соответственно солей Ia, б, Па, б или IIIб и *пара*-диметиламинобензальдегида в течение 5 мин при 140 °С. Продукты кристаллизуют из уксусного ангидрида или ацетонитрила.

**Перхлорат 1,3,3-триметил-2-{3-[2,6-ди( $\alpha$ -тиенил)пиранилиден-4]пропен-1-ил-1}индолия (XIII)** получают из 1 ммоль соли Ia, 1 ммоль 1,3,3-триметил-2-формилметилениндолина и 1 ммоль безводного ацетата натрия выдерживанием реакционной смеси при 130 °С в течение 15 мин. Продукт очищают аналогично соединению VI.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Объединенного фонда Правительства Украины и Международного научного фонда (грант № К 2 R 100).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курдюков В. В., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1996. — № 8. — С. 1038.
2. Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 903.

3. Дорофеев Г. Н., Кривун С. В. // Укр. хим. ж. — 1963. — Т. 29. — С. 1058.
4. Кудинова М. А., Курдюков В. В., Качковский А. Д., Поволоцкий М. И., Толмачев А. И. // ХГС. — 1994. — № 2. — С. 182.
5. Кудинова М. А., Деревяно Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 898.
6. Кудинова М. А., Деревяно Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1981. — № 9. — С. 1195.
7. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. // Успехи науч. фотогр. — 1984. — Т. 22. — С. 55.
8. Kachovski A. D., Dyadyusha G. G., Dekhtyar M. L. // Dyes and Pigm. — 1991. — Vol. 15. — P. 191.
9. Kachkovski A. D. // Dyes and Pigm. — 1994. — Vol. 24. — P. 171.
10. Толмачев А. И., Кудинова М. А., Сломинский Ю. Л. // Успехи науч. фотогр. — 1984. — Т. 22. — С. 12.
11. Kachkovski A. D., Kudinova M. A., Shapiro B. I., Derevyanko N. A., Kurkina L. G., Tolmachev A. I. // Dyes and Pigm. — 1984. — Vol. 5. — P. 295.
12. Киприанов А. И., Пилюгин Г. Т. // Уч. зап. Харьковского ун-та. — 1937. — Т. 10. — С. 91.
13. Brooker L. G. S. // Rev. Modern Phys. — 1942. — Vol. 14. — P. 275.
14. Дядюша Г. Г. // Укр. хим. ж. — 1965. — Т. 31. — С. 1293.
15. Качковский А. Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. — Киев: Наукова думка, 1989. — 155 с.

Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 253660

Поступило в редакцию 24.06.97