

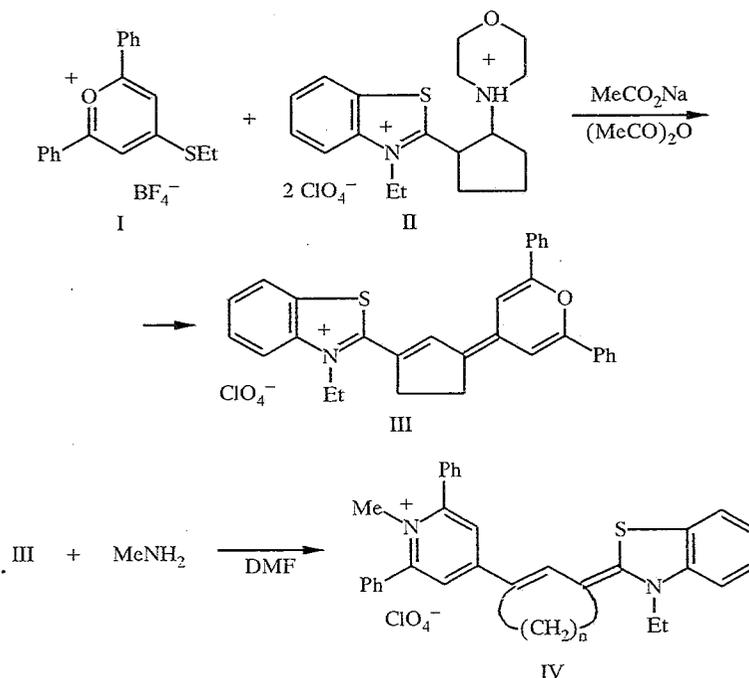
М. А. Кудинова, Е. И. Майборода, Ю. Л. Сломинский,
А. И. Толмачев

ПИРИЛОЦИАНИНЫ

34*. ПИРИЛОКАРБОЦИАНИНЫ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ С МОСТИКОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ХРОМОФОРЕ

Получены несимметричные карбоцианины с мостиковыми группировками в хромофоре, содержащие остатки пирилия, бензотиазолия и пиридиния. Проанализировано электронное и стерическое влияние мостиковых группировок на спектральные свойства красителей, обладающих высокой электронной асимметрией. Строение полученных соединений подтверждено данными электронной спектроскопии и спектроскопии ПМР.

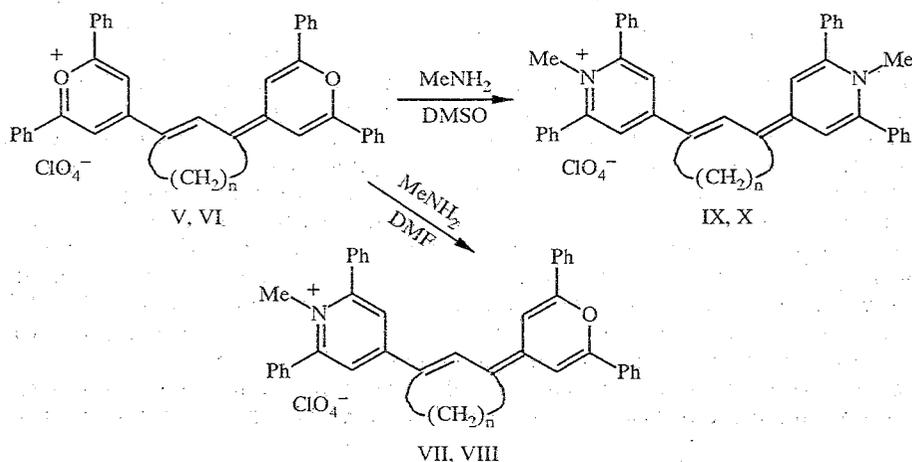
Триметинцианины симметричного строения с мостиковыми группировками в хромофоре, построенные из азотсодержащих гетероциклов, давно известны [2]. Недавно нами описаны подобные красители — производные пирилия и тиопирилия [1, 3]. До настоящего времени из несимметричных карбоцианинов с мостиковыми группировками в хромофоре были известны красители, содержащие в молекуле наряду с бензотиазольным только бензоксазольный остаток [4], т. е. фрагменты, которые мало различаются по электронодонорности. В силу небольшой разницы в симметрии этих красителей значения их максимумов поглощения либо совпадали, либо незначительно отклонялись от величины полусуммы максимумов поглощения соответствующих красителей симметричного строения (т. е. для них практически отсутствовали девиации). В плане



* Сообщение 33 см. [1].

проводимых нами систематических исследований в области полиметиновых красителей с мостиковыми группировками в хромофоре в настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние мостиковых группировок на спектральные свойства карбоцианинов, обладающих высокой электронной асимметрией. С этой целью были синтезированы карбоцианины строения III, IV, VII, VIII, содержащие остатки пирилия, бензотиазолия и пиридиния. Тиа-2,6-дифенилпирило-4-карбоцианин с этиленовой мостиковой группой в хромофоре (III) получен конденсацией тетрафторбората 2,6-дифенил-4-этилмеркаптопирилия (I) с бензотиазолиевой солью строения II, которая синтезирована аналогично ее N-метильному аналогу [4]. Краситель III при действии на него метиламина превращен в соответствующий несимметричный тиapiридокарбоцианин IV.

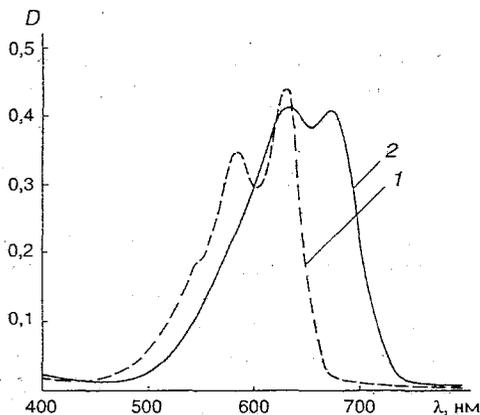
Несимметричные пирилопиридокарбоцианины VII, VIII с этиленовой и триметиленовой мостиковыми группами в хромофоре удалось получить обработкой пирилоцианинов V, VI [1] метиламином в растворе ДМФА. При взаимодействии тех же реагентов, но в среде ДМСО, происходит превращение в пиридиниевые ядра обоих пирилиевых остатков пирилоцианинов, в результате чего получены пиридоцианины симметричного строения IX—X. Такое различие вызвано тем, что в молекуле образующегося первоначально красителя несимметричного строения положительный заряд сосредоточен преимущественно на остатке азотистого гетероцикла, что снижает реакционную способность молекулы, а в среде ДМСО, очевидно, в силу его большей полярности и нуклеофильности [5] пирилиевые соли превращаются в пиридиниевые значительно легче, чем в среде ДМФА [6].



Строение синтезированных триметинцианинов симметричного и несимметричного строения подтверждено спектрами ПМР и согласуется с данными их электронных спектров поглощения. Из закономерностей в спектрах ПМР отметим, что у пиридоцианинов симметричного строения IX, X, как и у симметричных пирилоцианинов V, VI [1], вследствие небольшой (в шкале времени ЯМР) скорости вращения вокруг связей между гетероостатками и замкнутым мостиковой группой хромофором наблюдается неравноценность двух пар β -протонов пиридиниевых остатков (δ 6,51 и 7,05 м. д. для IX и δ 6,75 и 6,98 м. д. для X). Напротив, у карбоцианинов несимметричного строения VII, VIII такая неравноценность наблюдается только для β -протонов пирилиевых остатков (δ 6,46 и 6,98 м. д. для VII и δ 6,82 и 7,21 м. д. для VIII), а для пиридиниевых сигналы двух β -протонов сливаются в один общий (δ 7,42 м. д. для VII и 7,77 м. д. для VIII). Возможно, это объясняется понижением порядка связи между их пиридиниевыми остатками и замкнутым мостиковой группой хромофором вследствие электронной асимметрии молекул красителей. Два сигнала β -протонов пирилиевого

остатка наблюдаются и в спектре ПМР тиапирилокарбоцианина строения III (δ 6,65 и 7,25 м. д.).

В табл. 1 кроме данных спектров ПМР приведены характеристики длинноволновых полос в электронных спектрах поглощения синтезированных красителей. Из сопоставления этих величин с соответствующими характеристиками для аналогичных триметинцианинов с незамкнутым хромофором (тиапирилокарбоцианина IIIa, тиапиридокарбоцианина IVa [7] и пирилопиридокарбоцианина VIIa [5]) следует, что подобно триметинцианинам симметричного строения [1] у триметинцианинов, построенных из гетероостатков, различающихся по электронодонорности, циклические группировки вызывают углубление окраски, причем и в данном случае этиленовая группа оказывает больший эффект, чем триметиленовая. Подобно пирилокарбоцианинам симметричного строения [1] введение этиленового мостика в несимметричный пирилопиридокарбоцианин VII сопровождается ростом интенсивности полос поглощения, а триметиленового — ее падением, что связано с появлением пространственных затруднений в молекуле. Однако следует подчеркнуть, что, хотя и сохраняется качественное сходство во влиянии мостиковых групп на смещение полос поглощения и изменение их интенсивности в ряду карбоцианинов симметричного и несимметричного строения, в количественном отношении эффект должен быть различным. Это проявляется в некотором росте под влиянием мостиковых групп девиации красителей VII, VIII и III, рассчитанной как по значениям λ_{\max} (что более строго), так и по первым моментам полос ($D\lambda_{\max}$ и D_M , табл. 1), по сравнению со значениями девиации для их аналогов с открытой полиметиновой цепью ($D\lambda_{\max}$ и D_M для аналогов VII (или VII) и III соответственно равны 87, 77,2, 0,5, 18,7) [7]. Изменение величин девиации может быть обусловлено изменением асимметрии красителей под влиянием электронного эффекта мостиковых группировок (в первую очередь этиленовой) или вызываемыми ими стерическими помехами копланарному расположению молекулы. Так как в молекулах карбоцианинов несимметричного строения порядок связи хромофора, примыкающей к более электронодонорному гетероциклическому остатку, понижен, то под влиянием стерических помех, вызываемых мостиком, указанный гетероостаток имеет возможность повернуться на больший торсионный угол к остальной части молекулы, чем в соответствующем красителе симметричного строения. С последним в частности, вероятно, связано большее возрастание величин девиации под влиянием триметиленового мостика, чем этиленового (красители VII и VIII). В пользу допущения об увеличении электронной асимметрии триметинцианинов несимметричного строения под влиянием углеводородных мостиковых групп говорит сравнение формы кривой поглощения красителя III и его аналога с незамкнутым хромофором XI [7] (рис.). Известно, что с



Спектры поглощения в CH_2Cl_2 : 1 — тиапирилокарбоцианина XI, 2 — его аналога III ($C \sim 5,2 \cdot 10^{-6}$ г/л)

Характеристика синтезированных соединений

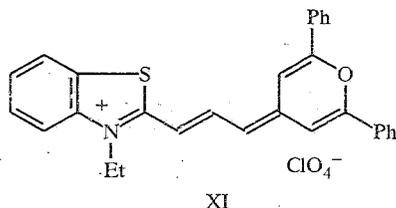
Соединение*	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C$	Электронный спектр, λ_{max} , нм, $lg \epsilon$ (CH_2Cl_2)	$D\lambda$, нм	M^{-1} , нм	D_M , нм	Спектр ПМР, δ , м. д. (CD_3CN) ⁺²	Выход, %
III*	$C_{31}H_{26}ClNO_5S$	Сырье 256	630 (4,898), 673 (4,889)	12,0	624,3	41,7	1,46 (3H, т, CH_3), 2,76 (2H, м, CH_2 цикл.), 2,96 (2H, м, CH_2 цикл.), 4,51 (2H, к, CH_2), 6,65 (1H, д, β -H пирил. ядра), 7,25 (1H, д, β' -H пирил. ядра), 7,29...7,88 (14H, м, Ar-H), 7,90 (1H, с, мезо-H)	62
IV*	$C_{32}H_{29}ClN_2O_4S$	140...141	652 (4,870)	14,0	633,2	6,7	1,29 (3H, т, CH_3), 2,77 (4H, м, CH_2), 3,34 (3H, с, CH_3), 4,16 (2H, к, CH_2), 7,00...7,31 (6H, м, Ar-H), 7,56 (10H, м, Ar-H), 7,73 (H, с, мезо-H)	67
VII*	$C_{40}H_{31}ClNO_5$	195...196	644 (4,847)	96,0	616,5	92,0	2,71 (4H, м, CH_2), 3,46 (3H, с, CH_3), 6,46 (H, д, β -H пирил. ядра), 6,98 (H, д, β' -H пирил. ядра), 7,35 (6H, м, Ar-H), 7,42 (2H, с, β -H пирид. ядер), 7,59 (10H, м, Ar-H), 7,75 (4H, м, Ar-H), 7,86 (H, с, мезо-H)	89
VIII	$C_{41}H_{33}ClNO_5$	198...200	607 (4,395)	101,5	589,0	94,6	2,01 (2H, м, CH_2 центр.), 2,48 (4H, м, CH_2), 3,48 (3H, с, CH_3), 6,82 (H, д, β -H пирил. ядра), 7,21 (H, д, β' -H пирил. ядра), 7,40 (7H, м, Ar-H), 7,60 (9H, м, Ar-H), 7,77 (2H, с, β -H пирид. ядер), 7,83 (4H, м, Ar-H), 7,92 (H, с, мезо-H)	88
IX	$C_{41}H_{35}ClN_2O_4$	173...174	721 (5,092)	—	682,4	—	2,78 (4H, м, CH_2), 3,48 (6H, с, CH_3), 6,51 (2H, д, β -H ядер), 7,05 (2H, д, β' -H ядер), 7,38...7,60 (17H, м, Ar-H), 7,78...7,90 (3H, м, Ar-H), 7,93 (H, с, мезо-H)	85
X	$C_{42}H_{37}ClN_2O_4$	158...160	687 (4,984)	—	660,9	—	1,98 (2H, м, CH_2 центр.), 2,55 (4H, м, CH_2), 3,65 (6H, с, CH_3), 6,75 (2H, д, β -H ядер), 6,98 (2H, д, β' -H ядер), 7,47 (4H, м, Ar-H), 7,58 (12H, м, Ar-H), 7,92 (4H, м, Ar-H), 7,93 (H, с, мезо-H)	89

* Для незамещенных в цепи аналогов: IIIa — λ_{max} 588, 625, $lg \epsilon$ 4,91, 5,00;

IVa — λ_{max} 585, $lg \epsilon$ 5,10; VIIa — λ_{max} 578, $lg \epsilon$ 4,81.

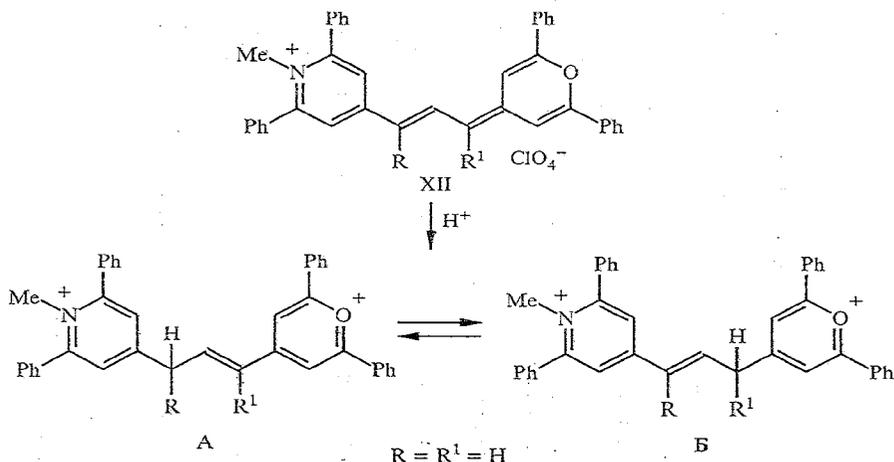
⁺² Значения м. д. определяли по центру мультиплетов.

ростом электронной асимметрии полиметиновых красителей в их электронных спектрах увеличивается вероятность переходов на колебательные подуровни [8]. Как видно из рисунка, у красителя XI (кривая 1) более интенсивным является переход без изменения колебательного квантового числа, а у красителя III (кривая 2), наоборот, с его изменением.



В отличие от приведенных примеров для тиapiридокарбoцианина введение этиленового мостика (краситель IV) вызывает не рост, а падение величины девиации, рассчитанной как по максимуму поглощения, так и по первому моменту полос ($\Delta D_{\text{max}} = -5$ нм; $\Delta D_{\text{M}} = -7,4$ нм), т. е. в молекуле IV порядок связи, по которой происходит поворот между бензотиазольным остатком и хромофором, не ниже (как в III), а выше полуротного.

Все синтезированные несимметричные пирилоцианины при растворении в трифторуксусной кислоте протонируются с образованием дикатионов, аналогично пирилоцианинам симметричного строения как содержащим циклические группировки [1], так и без них [9], причем в рассматриваемом случае вследствие протонирования по различным α -положениям хромофора возможно образование дикатионов двух типов:



Из приведенных в табл. 2 спектральных данных видно, что в спектрах дикатионов, образующихся из красителей типа VII и VIII, наблюдаются полосы, характерные для катиона 1,4-диметил-2,6-дифенилпиридиния ($\lambda_{\text{max}} = 298$ нм, $\lg \epsilon = 4,135$), и полосы в области ~ 410 нм, аналогичные тем, которые содержатся в спектрах дикатионов, образующихся при протонировании симметричных пирилоцианинов V и VI, и отвечают фрагменту 4-циклоалкенил-2,6-дифенилпирилия. Следовательно, указанные красители протонируются преимущественно с образованием дикатионов типа А в результате присоединения протона к α -положению хромофора, соседнему с более электронодонорным пиридиниевым остатком. Расчет модельной системы XII, выполненный в приближении ППП с параметрами для атомов и длин связей, взятых из [10], показал, что образование из нее дикатиона типа А сопровождается меньшей потерей общей π -энергии (E_{π}), чем

Электронные спектры карбоцианинов V—X в трифторуксусной кислоте*

Соединение	λ_{\max} , нм	$\lg \varepsilon$
III	282, 352, 429	4,340, 4,442, 3,291
IV	296, 425	4,449, 3,765
V	282, 358, 414	4,551, 4,548, 4,703
VI	281, 353, 412	4,546, 4,583, 4,679
VII	301, 410	4,604, 4,509
VIII	299, 407	4,434, 4,299
IX	304, 407	4,624, 4,090
X	297	4,349

- * Электронные спектры в трифторуксусной кислоте катионов
 2,6-дифенил-4-метилпирилия — λ_{\max} 278, 401, $\lg \varepsilon$ 4,211, 4,401;
 1,4-диметил-2,6-дифенилпиридиния — λ_{\max} 298, $\lg \varepsilon$ 4,135;
 2-метил-3-этилбензотиазолия — λ_{\max} 277, $\lg \varepsilon$ 4,006.

образование дикатиона типа Б. Расчет привел к следующим значениям общей π -электронной энергии для основного состояния катиона XII и двух подсистем А и Б с локализованным атомом углерода в одном из α -положений хромофора: $E_{\pi} = -2273,42$ эВ, $E_{\pi A} = -2159,94$ эВ, $E_{\pi B} = -2159,81$ эВ. Таким образом, потеря энергии при протонировании катиона XII при образовании дикатиона А ($\Delta E_{\pi} = 113,48$ эВ) на 0,13 эВ меньше, чем дикатиона Б ($\Delta E_{\pi} = 113,61$ эВ). Расчет для красителя III приводит к аналогичному результату: его протонирование по α -положению хромофора, соседнему с более электронодонорным бензотиазольным остатком, также сопровождается меньшей потерей π -электронной энергии системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения соединений III, IV, VII—XI измеряли на спектрофотометре Spereord M-400. Спектры ПМР измеряли на спектрометре Bruker WP-200 с рабочей частотой 200, 132 МГц при 25 °С, внутренний стандарт ГМДС. Чистоту препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Элюент ацетонитрил.

Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н, Cl, N и S соответствуют вычисленным.

Таблица 3

Данные элементного анализа синтезированных соединений

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %			
	С	Н	N (S)	Cl	С	Н	N (S)	Cl
II	—	—	(6,51)	13,91	—	—	(6,22)	13,86
III	—	—	3,85	5,43	—	—	4,19	5,13
IV	75,14	5,09	—	5,54	75,16	5,08	—	5,40
VII	74,90	4,89	—	5,61	74,90	4,87	—	5,50
VIII	—	—	4,87	5,72	—	—	4,89	6,19
IX	—	—	4,21	5,25	—	—	4,28	5,40
X	—	—	(5,96)	6,41	—	—	(5,71)	6,34

Соединения кристаллизовали: II — из смеси этанола с водой (14 : 1), III — из ацетонитрила, VII, VIII, X — из абсолютного метанола.

Диперхлорат 2-(2-морфолиноциклопентил)-3-этилбензотиазолия (II). Растворяют при перемешивании в 50 мл абсолютного эфира 2,6 г (6,25 ммоль) перхлората 2-(2-морфолиноциклопентил-1-енил)бензотиазолия, полученного аналогично [4]. К раствору добавляют 0,25 г (6,63 ммоль) боргидрида натрия и перемешивают в течение 30 мин. Затем к реакционной смеси при охлаждении медленно добавляют по каплям 2,5 мл уксусной кислоты и через 5 мин — 1,5 мл 57% хлорной кислоты. Смесь перемешивают еще в течение 1 ч и выливают в абсолютный эфир. Полученную соль отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 0,9 г (28%). $C_{17}H_{24}Cl_2N_2N_2O_9S$. $T_{пл}$ 164...166 °С.

Перхлорат 2-[3-(2,6-дифенилпиранилиден-4)-1,3-диметиленпропен-1-ил-1]-3-этилбензотиазолия (III). Смесь 0,3 г (0,59 ммоль) диперхлората бензотиазолия II, 0,114 г (0,29 ммоль) перхлората 2,6-дифенил-4-этилмеркаптопирилия, 0,05 г безводного ацетата натрия в 1 мл уксусного ангидрида нагревают до кипения в течение 2 мин. Краситель отфильтровывают, промывают эфиром.

Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.

Перхлорат 2-[3-(2,6-дифенилпиридинилиден-4)-1,3-диметиленпропен-1-ил-1]-3-этилбензотиазолия (IV). Смесь 0,1 г (0,19 ммоль) карбоцианина III, 0,5 мл 7% метанольного раствора метиламина, 5 мл ДМФА выдерживают при комнатной температуре в течение 45 мин. Краситель осаждают водным раствором перхлората натрия, отфильтровывают, промывают водой, эфиром.

Перхлораты 1-метил-2,6-дифенил-4-[3-(2,6-дифенилпиранилиден-4)-1,3-диметиленпропен-1-ил-1]пиридиния (VII) и 1-метил-2,6-дифенил-4-[3-(2,6-дифенилпиранилиден-4)-1,3-триметиленпропен-1-ил-1]пиридиния (VIII) получают аналогично IV из пирилокарбоцианинов V и VI соответственно.

Перхлорат 1-метил-2,6-дифенил-4-[3-(1-метил-2,6-дифенилпиридинилиден-4)-1,3-диметиленпропен-1-ил-1]пиридиния (IX). Смесь 0,2 г (0,32 ммоль) карбоцианина V, 2 мл 7% метанольного раствора метиламина в 5 мл диметилсульфоксида нагревают при температуре 70 °С в течение 9 мин. Обрабатывают аналогично IV.

Перхлорат 1-метил-2,6-дифенил-4-[3-(1-метил-2,6-дифенилпиридинилиден-4)-1,3-триметиленпропен-1-ил-1]пиридиния (X) получают из пирилоцианина VI аналогично IX в течение 30 мин.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Объединенного фонда Правительства Украины и Международного научного фонда (грант № K2R100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудинова М. А., Майборода Е. И., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1186.
2. Pat. 431142, 431186 GB / Kendall J. // С. А. — 1935. — Vol. 29. — 7841, 7842.
3. Кудинова М. А., Майборода Е. И., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1319.
4. Fanghanel E., Behrmann K., Bach G. // J. prakt. Chem. — 1983. — Bd 325. — S. 811.
5. Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ТЭХ. — 1983. — № 2. — С. 169.
6. Katritzky A. // Tetrahedron. — 1980. — Vol. 36. — P. 679.
7. Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 903.
8. Гаврилюк И. М., Кудинова М. А., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ДАН УкрССР. Сер. Б. — 1983. — № 9. — С. 28.
9. Толмачев А. И., Корнилов М. Ю., Карабан Е. Ф. // ТЭХ. — 1976. — Т. 12. — № 6. — С. 817.
10. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. — М.: Мир, 1979. — 504 с.