

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

ПИРИЛОЦИАНИНЫ

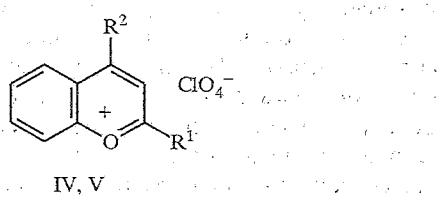
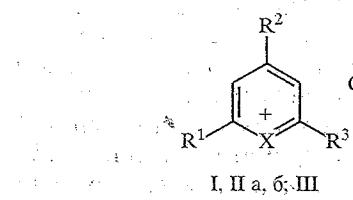
35*. СКВАРИЛИЕВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ *трет*-БУТИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ И ТИОПИРИЛИЯ

Синтезированы скварилиевые красители на основе изомерных ди(*трет*-бутил)метилзамещенных солей пирилия, -тиопирилия и -бензопирилия. Краситель, содержащий остатки 4,6-ди(*трет*-бутил)пирилия, превращен в его аналог с остатками метилпиридиния. Исследованы спектры ПМР и электронные спектры поглощения полученных красителей. Установлено, что углубление окраски при переходе от дикарбоцианинов к сквараинам характерно только для красителей, содержащих гетероциклические остатки высокой или средней электронодонорности. Для красителей, содержащих гетероциклические остатки с низкой электронодонорностью, наблюдается противоположная закономерность.

Благодаря своему селективному и интенсивному поглощению, а также высокой фотохимической стабильности [2], скварилиевые красители оказались перспективными при использовании в качестве фоторецепторов в солнечных батареях, фотопроводников для ксерографии [3], а также при разработке регистрирующих сред оптических запоминающих устройств [2, 4—6]. Поэтому к красителям данной группы, особенно поглощающим в ближней ИК области, где излучают широко используемые для оптической записи диодные лазеры, проявляется все возрастающий интерес. Несмотря на это, зависимость спектральных свойств скварилиевых красителей от их химического строения исследована мало. Показано, что при переходе от скварилиевого красителя, содержащего остатки 2,6-ди(*трет*-бутил)пирилия, к его серу-, селен- и теллурсодержащим аналогам наблюдается углубление окраски [7], как у обычных полиметиновых красителей с незамещенным хромофором. На основании спектральных свойств скварилиевых красителей, производных хинолина-2 и бензиазола, которые окрашены соответственно на 18 и 12 нм глубже соответствующих аналогичных производных дикарбоцианинов, в работе [8] делается вывод о том, что замыкание скварилиевым циклом хромофора дикарбоцианина приводит к углублению окраски. Этот вывод повторяется в обзоре [6]. Приведенный в работе [8] факт углубления окраски на 9 нм при переходе от индодикарбоцианина к соответствующему скварилиевому красителю не комментируется.

В плане проводимых нами систематических исследований в области пирилоцианинов в настоящей работе была поставлена задача получить скварилиевые красители, производные пирилия и тиопирилия, исследовать некоторые их химические превращения и спектральные свойства. При синтезе указанных соединений были использованы пирилиевые соли типа Ia,6, IIa,6 [9], III [10], IV, V [11]. Конденсацией этих солей с квадратовой кислотой, проведенной по известной методике [12] в смеси толуола и *n*-бутанола в присутствии хинолина, синтезированы красители (VIa,6, VIIa,6, VIII—X). На примере скварилиевого красителя, производного α -пирилия VIIa показано, что, как и в случае обычных пирилоцианинов [9], при взаимодействии с метиламином может протекать рециклизация и соответствующих скварилиевых красителей в производные пиридиния

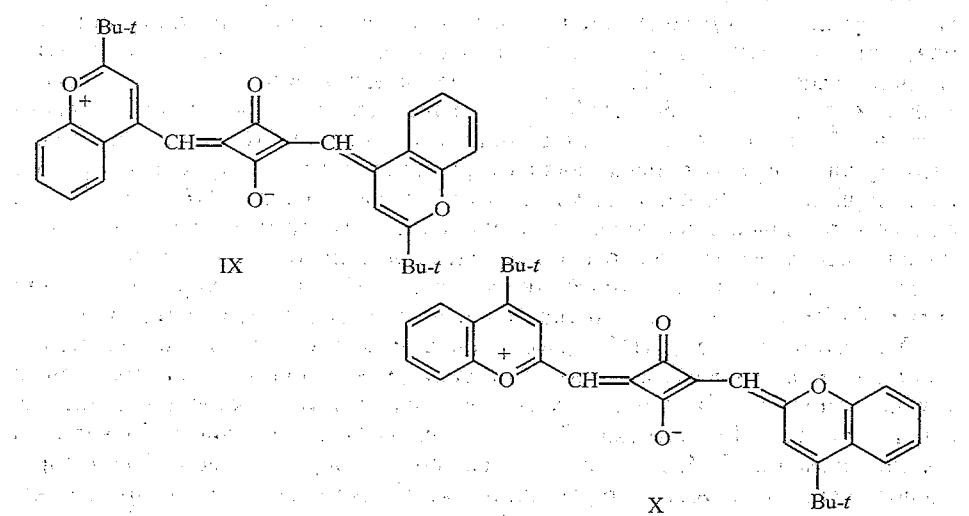
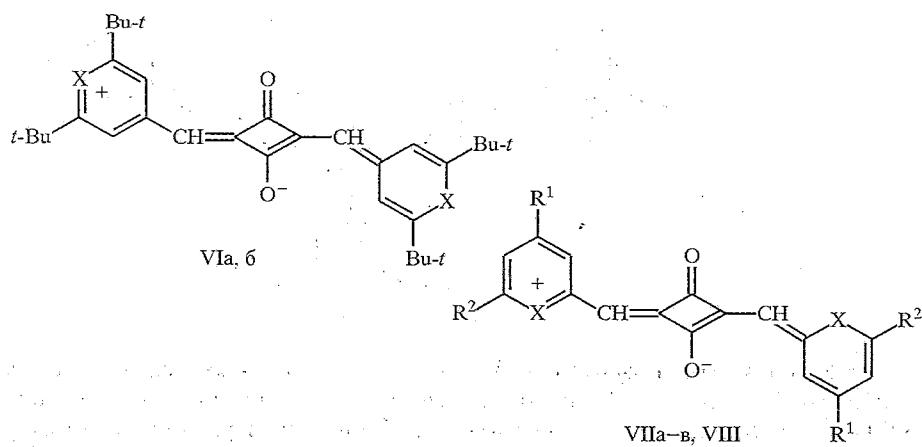
* Сообщение 34 см. [1].



I $R^1 = R^3 = \text{Bu}-t$, $R^2 = \text{Me}$; II $R^1 = R^2 = \text{Bu}-t$, $R^3 = \text{Me}$; III $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Bu}-t$, $R^3 = \text{Me}$;
Ia, IIa, III X = O; IIb X = S; IV $R^1 = \text{Bu}-t$, $R^2 = \text{Me}$; V $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Bu}-t$

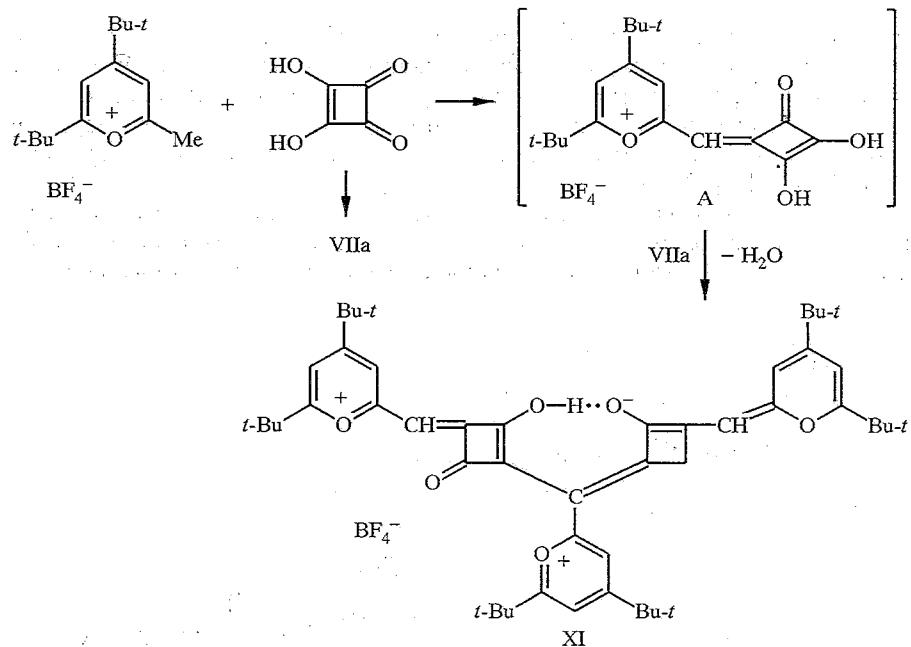
(VIIb). Из описанных ранее соединений VIa,b [7] производное тиопирилия VIb обладает оптимальными для использования в оптических запоминающих устройствах характеристиками, поэтому оно многократно встречается в патентной литературе (см. работу [4] и цитируемую в ней литературу). Еще до того, как были описаны соли IIa,b, в патентах упоминались красители VIIa [13] и VIIb [13, 14].

При проведении конденсации перхлората 2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метилпирилия IIa с квадратовой кислотой наряду с скварилиевым красителем VIIa образуется также краситель, поглощающий в более длинноволновой области,



VII a—b $R^1 = R^2 = \text{Bu}-t$; a X = O, б X = S, X = NMe; VIII $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Bu}-t$, X = O

который, судя по спектру ПМР, имеет строение XI. Реакция в данном случае протекает, очевидно, аналогично взаимодействию с квадратовой кислотой солей 2-метил-3-алкилбензотиазолия [15]. Вначале образуется смесь обычного скварилиевого красителя VIIa и полупродукта A, который реагирует с соединением VIIa по механизму электрофильного замещения. В случае производных γ -ширилия, как и 1,3,3-триметилиндолия [16], трехъядерный краситель не образуется, возможно, из-за больших стерических помех. Синтезированные красители хорошо растворимы в хлористом метилене, ароматических углеводородах, удовлетворительно — в ацетонитриле и спиртах.



В ИК спектрах красителей VIIa—X, подобно иным скварилиевым красителям 1,3-типа [16], наблюдаются интенсивные полосы в области $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям четырехчленного цикла (C_4O_2), а также довольно интенсивная полоса в области $1210\ldots 1250 \text{ cm}^{-1}$, характерная для *трет*-бутильных заместителей. В спектрах пирилоцианинов, кроме того, наблюдаются полосы в области $1610\ldots 1640 \text{ cm}^{-1}$ (пирилиевый цикл) [17], а у тиопирилоцианинов — в областях $1420\ldots 1495 \text{ cm}^{-1}$ и $1530\ldots 1590 \text{ cm}^{-1}$, характерные для тиопирилиевого катиона [18]. Это согласуется с принятой для данного типа красителей структурой с положительным зарядом на гетероциклических остатках, а не на скварилиевом фрагменте, как это приведено в работе [16], хотя из-за близкого расположения полос четырехчленного цикла и гетероциклических колец сделать их строгое отнесение затруднительно. Существенно, что в спектрах всех красителей колебания в области $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, характерные для связи $=C=O$, отсутствуют, что указывает на сильную ее делокализацию.

Характер спектров ПМР рассматриваемых соединений согласуется с планарным центросимметричным строением их молекул, которое было установлено методом РСА для их аналога, содержащего в качестве концевых групп остатки 1,3,3-триметил-3Н-индолина [19]. Вследствие небольшой (в шкале времени ПМР) скорости вращения вокруг связей хромофора, расположенных между гетероциклическими остатками и скварилиевым циклом, для красителей γ -ряда VIIa,b, в отличие от соответствующих дикарбоцианинов, наблюдается неравноценность протонов двух *трет*-бутильных групп и двух пар β -протонов. Аналогичная неравноценность

сигналов β -протонов, превышающая 2 м. д., наблюдается и у красителей α -ряда VIIa—v. При этом, если сравнить спектры ПМР соединений VI, VII со спектрами соответствующих дикарбоцианинов, то для одной из пар β -Н наблюдается слабопольный сдвиг ($\sim 1,7\ldots 2,0$ м. д.), а для другой — сильнопольный ($\sim 0,4\ldots 0,6$ м. д.). Такой эффект следует объяснить сильным взаимодействием одной из пар β -Н с атомом кислорода центрального 4-членного цикла, подобно тому, как это наблюдается у 2-диметиламинотиенил-5- [20] и *n*-аминофенилзамещенных сквараинов [21].

На основании характеристик электронных спектров поглощения синтезированных красителей (табл.) следует, что для них в большинстве случаев характерны те же закономерности в окраске, что и в ряду аналогичных полиметиновых красителей с незамкнутым хромофором. Красители VII, построенные из одноядерных гетероциклов α -ряда, окрашены глубже и обладают более диффузными полосами поглощения, чем их изомеры VI γ -ряда. Производные тиопирилия окрашены глубже, чем однотипные соединения ряда пирилия, которые, в свою очередь, окрашены глубже, чем их пиридиниевые аналоги. Полосы поглощения полученных сквараинов и соответствующих им дикарбоцианинов мало различаются по интенсивности. Только у пиридоцианина VII_b и дифенилзамещенного пирилоцианина VIII, очевидно, в силу стерических помех в их молекулах полосы поглощения заметно менее интенсивны, чем у их аналогов с незамещенным пентаметиновым хромофором ($\Delta Ig\epsilon \sim 0,32\ldots 0,33$). Полосы поглощения полученных красителей γ -ряда VIa,b уже, чем у аналогичных им дикарбоцианинов, подобно тому, как это наблюдается для соответствующих хинопроизводных [8]. Так, в хлористом метилене полуширины длинноволновых полос соединений VIa и VIb соответственно равны 520 и 465 cm^{-1} , а соответствующих дикарбоцианинов — 640 и 585 cm^{-1} . Провести такое сравнение для красителей α -ряда нельзя из-за ярко выраженной колебательной структуры полос. Полученные сквараины, как это следует из батохромного сдвига их полос поглощения при переходе от растворов в хлористом метилене к растворам в менее полярном гексане, характеризуются отрицательной сольватохромией, т. е. их основное состояние более полярно, чем возбужденное, как и у иных красителей подобного типа [22].

Однако в окраске сквараинов, производных пирилия и тиопирилия, есть и существенная особенность. Для этих красителей максимумы поглощения сдвинуты не батохромно, а, наоборот, гипсохромно по сравнению с максимумами дикарбоцианинов. По-видимому, более глубокая окраска сквараинов по сравнению с дикарбоцианинами [6, 8] не является общей закономерностью, а справедлива только для красителей, содержащих в качестве концевых групп остатки гетероциклов, обладающих высокой или средней электронодонорностью. Для красителей же с остатками низкой электронодонорности свойственна противоположная закономерность. С уменьшением электронодонорности при прочих одинаковых факторах гипсохромный сдвиг возрастает. Например, для производных тиопирилия он несколько больше, чем для производных пирилия, для красителей α -ряда он больше, чем для γ -изомеров. Для красителя X, содержащего наименее электронодонорную систему α -бензопирана, наблюдается наибольший гипсохромный сдвиг полосы поглощения (42 нм). Краситель X оказывается окрашенным выше своего γ -изомера IX, в отличие от большинства пирилоцианинов, среди которых α -изомеры поглощают глубже, чем их γ -изомеры.

Для объяснения закономерностей окраски сквараинов рассматривать их как замещенные в хромофоре дикарбоцианины [8] явно недостаточно. Действительно, оба привносимые остатком квадратовой кислоты в хромофор дикарбоцианина заместителя: находящийся в четных положениях хромофора электроноакцепторный $=\text{C}=\text{O}$ и в нечетном — электронодонорный $-\text{O}-$ должны вызывать углубление окраски. Ситуация не становится более ясной, если рассматривать при том же подходе группу $\text{C}=\text{O}$ не как простой

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Электронный спектр, λ_{max} нм ($\lg \epsilon$) в CH_2Cl_2	Спектр ПМР, δ , м. д., $\text{CDCl}_3/\text{ГМДС}$	Выход, %
		С	Н				
VIIa	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_4$			291...293	643 (4,62), 710 (5,48) [649 (4,73), 719 (5,44)]*	1,21 (18H, c, 2-C(CH ₃) ₃), 1,28 (18H, c, 6-C(CH ₃) ₃), 5,75 (2H, c, α -H), 6,13 (2H, c, β -H), 8,59 (2H, c, β' -H)	45
VIIb	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2$			268...270	725 (4,66), 812 (5,52) [725 (4,68), 814 (5,47)]	1,28 (18H, c, 2-C(CH ₃) ₃), 1,38 (18H, c, 6-C(CH ₃) ₃), 6,00 (2H, c, α -H), 6,85 (2H, c, β -H), 9,17 (2H, c, β' -H)	40
VIIa	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_4$	78,5 78,3	8,8 8,6	202...204	671 (4,81), 732 (5,12) [681 (4,77), 745 (4,93)]	1,19 (18H, c, 4-C(CH ₃) ₃), 1,21 (18H, c, 6-C(CH ₃) ₃), 5,82 (2H, c, α -H), 6,01 (2H, c, β -H), 8,84 (2H, c, β' -H)	60
VIIb	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2$	73,2 73,5	8,3 8,1	225...227	768 (4,70), 842 (4,90) [384 (3,82), 780 (4,75), 856 (4,86)]	1,26 (18H, c, 4-C(CH ₃) ₃), 1,27 (18H, c, 6-C(CH ₃) ₃), 6,17 (2H, c, α -H), 6,71 (2H, c, β -H), 8,97 (2H, c, β' -H)	38
VIIv	$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$	79,0 79,0	9,6 9,4	Сырье 250	635 (4,50), 683 (5,02) [648 (4,66), 702 (5,11)]	1,26 (18H, c, 4-C(CH ₃) ₃), 1,41 (18H, c, 6-C(CH ₃) ₃), 3,58 (6H, c, NCH ₃), 5,30 (2H, c, α -H), 6,37 (2H, c, β -H), 9,19 (2H, c, β' -H)	42
VIII	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4$	81,7 81,5	6,6 6,5	259...260	753 (4,71), 835 (4,84)		45
IX	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$	80,1 80,3	6,5 6,3	251...253	691 (4,76), 770 (5,49)	1,40 (18H, c, C(CH ₃) ₃), 6,80 (2H, c, α -H), 7,38 (4H, m, Ar-H), 7,59 (2H, m, Ar-H), 8,08 (2H, m, Ar-H), 8,70 (2H, c, 3-H)	39
X	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$	79,9 80,3	6,6 6,3	238...240	678 (4,83), 744 (5,13)	1,54 (18H, c, C(CH ₃) ₃), 6,13 (2H, c, α -H), 7,23 (4H, m, Ar-H), 7,44 (2H, m, Ar-H), 7,93 (2H, m, Ar-H), 9,03 (2H, c, 3-H)	47
XI	$\text{C}_{50}\text{H}_{63}\text{BF}_4\text{O}_7$			260...262	453 (4,15), 835 (5,22)	1,28 (18H, c, 4-C(CH ₃) ₃), 1,33 (18H, c, 6-C(CH ₃) ₃), 1,40 (9H, c, 4"-C(CH ₃) ₃), 1,43 (9H, c, 6"-C(CH ₃) ₃), 5,98 (2H, c, α -H), 6,64 (2H, c, β -H), 7,29 (1H, c, β'' -H), 7,98 (1H, c, β''' -H), 8,84 (2H, шир. с, β' -H)	

* В квадратных скобках приведены данные в н-гексане.

заместитель, а, что более правильно, как мостик, так как последний только незначительно (за счет индукционного эффекта) должен влиять на окраску [23]. По-видимому, при объяснении зависимости окраски рассматриваемого типа красителей от природы концевых гетероциклических остатков следует исходить из наличия в их молекулах двух хромофорных систем: полиметиновой и стерически напряженного фрагмента C_4O_2 , на котором, по данным [24], для бис[4-(диметиламино)фенил]сквараинов сосредоточен $S_0 \rightarrow S_1$ переход.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения соединений VIIa,b, VIIa—b, VIII и XI измерены на спектрофотометре Specord M-400. Спектры ПМР получены на спектрометре Bruker WP-200 при 25 °C, рабочая частота 200,132 МГц, внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20 в таблетках КВг. Чистоту препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках Merck Silicagel 60 F254.

Общая методика получения сквараинов VIIa,b, VIIa,b, VIII—X. Смесь 2 ммоль соответствующей соли IIIa,b, III—V, 1 ммоль квадратовой кислоты, 2 ммоль хинолина в 10 мл *n*-бутанола и 25 мл абсолютного толуола кипятят с азеотропным удалением воды. После охлаждения в реакционную массу добавляют 50 мл толуола, выдерживают 1 ч и отфильтровывают соль хинолина. Из фильтрата удаляют растворитель в вакууме водоструйного насоса, остаток кристаллизуют из ацетонитрила, кроме VIII, который отмывают кипящим ацетонитрилом.

1-Метил-2-[{3-[*(1*-метил-4,6-ди-*трем*-бутил-2Н-пиридин-2-илиден)-метил]-2-оксио-4-оксо-2-циклобутен-1-илиден}метил]-4,6-ди-(*трем*-бутил)пиридиния (внутренняя соль) (VIIb). К раствору 0,5 ммоль скварилиевого красителя VIIa в 5 мл ДМФА добавляют 1 мл (3 ммоль) 10% раствора метиламина в метаноле, полученную смесь выдерживают 3 ч при 120 °C. После охлаждения разбавляют водой, осадок отфильтровывают и кристаллизуют из ацетонитрила.

Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Объединенного фонда Правительства Украины и Международного Научного Фонда (Грант N K 2 R 100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудинова М. А., Майборода Е. И., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ХГС. — 1996. — № 1. — С. 96.
2. Fabian J., Nakazumi H., Matsuoka M. // Chem. Rev. — 1992. — Vol. 92. — P. 1197.
3. Law K.-Y. // Chem. Rev. — 1993. — Vol. 93. — P. 449.
4. Emmelius M., Pavlovski G., Vollmann H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1989. — Bd 28. — S. 1445.
5. Matsuoka M. Infrared Absorption Dyes. — Plenum Press, N. Y., 1990.
6. Герасимова Т. Н., Шелковников В. В. // Усп. химии. — 1992. — № 6. — С. 102.
7. Detty M. R., Henne B. // Heterocycles. — 1993. — Vol. 35. — P. 1149.
8. Yasui S., Matsuoka M., Kitao T. // Dyes and Pigments. — 1988. — Vol. 10. — P. 13.
9. Курдюков В. В., Ищенко А. А., Кудинова М. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1987. — № 7. — С. 760.
10. Кудинова М. А., Курдюков В. В., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1990. — № 7. — С. 902.
11. Кудинова М. А., Курдюков В. В., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 339.
12. Sprenger H.-E., Ziegenbein W. // Angew. Chem. — 1967. — Bd 79. — S. 581.
13. Пат. 58 220 143 Яп. // С. А. — 1984. — Vol. 101. — 219727e.
14. Пат. 63 168 393 Яп. // С. А. — 1989. — Vol. 110. — 125550a.
15. Nakazumi H., Natsukawa K., Nakai K., Isagawa K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1994. — Vol. 33. — S. 1001.
16. Kuramoto N., Natsukawa K., Asao K. // Dyes and Pigments. — 1989. — Vol. 11. — P. 21.
17. Balaban A. T., Mateescu G. D., Elian M. // Tetrahedron. — 1962. — Vol. 18. — P. 1083.

18. Харченко В. Г., Станкевич М. Е., Якорева А. Р., Рассудова А. А. // ХГС. — 1972. — № 7. — С. 916.
19. Kobayashi Y., Goto V., Kurahashi M. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1986. — Vol. 59. — P. 311..
20. Keil D., Hartmann H., Moschny T. // Dyes and Pigments. — 1991. — Vol. 17. — P. 19.
21. Law K., Bailey F. C., Bluett L. J. // Canad. J. Chem. — 1986. — Vol. 64. — P. 1608.
22. Das S., Thomas K. G., Ramanathan R., George M. V., Kamat P. V. // J. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 51. — P. 1362.
23. Качковский А. Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. — Киев: Наукова думка, 1989. — 195 с.
24. Bigelow R. W., Freund H. J. // J. Chem. Phys. — 1986. — Vol. 107. — P. 159.

Інститут органіческої хімії
НАН України, Київ 253660

Поступило в редакцію 08.05.96