

Ю. П. Ковтун, Н. П. Шандура, А. И. Толмачев

### ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ С ЯДРОМ (БЕНЗО-15-КРАУН-5)ТИАЗОЛА

На основе 5,6-(1,4,7,10,13-пентаоксациклогидекан)бензотиазола получен ряд монометинцианиновых, мероцианиновых и стирильных красителей. Исследованы их спектральные свойства и влияние на цветность красителей комплексообразования с солями щелочных и щелочно-земельных металлов.

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области сложных полифункциональных соединений, которые содержат, с одной стороны, фрагменты макротетероциклов, а с другой — органических красителей или люминофоров, способных изменять свои спектральные свойства при комплексообразовании типа «гость—хозяин» [1, 2]. Наиболее изученными в этом отношении являются азокрасители, поглощение которых, однако, малоселективно. Данных в области полиметиновых красителей, которые содержат фрагменты макротетероцикла, существенно меньше. Некоторые красители-стирилы, содержащие в качестве заместителя аза-15-краун-5, были получены и исследованы в фундаментальной работе [2]. В дальнейшем производные такого типа стали предметом отдельного изучения [3]. Синтезу и исследованию красителей-стирилов, содержащих фрагменты бензотиазола и бензо-15-краун-5, посвящен цикл работ российских авторов, которым удалось получить интересные результаты по фотоизомеризации, агрегации и ряду других физико-химических свойств при сравнительно простом модифицировании базовых структур [4—7].

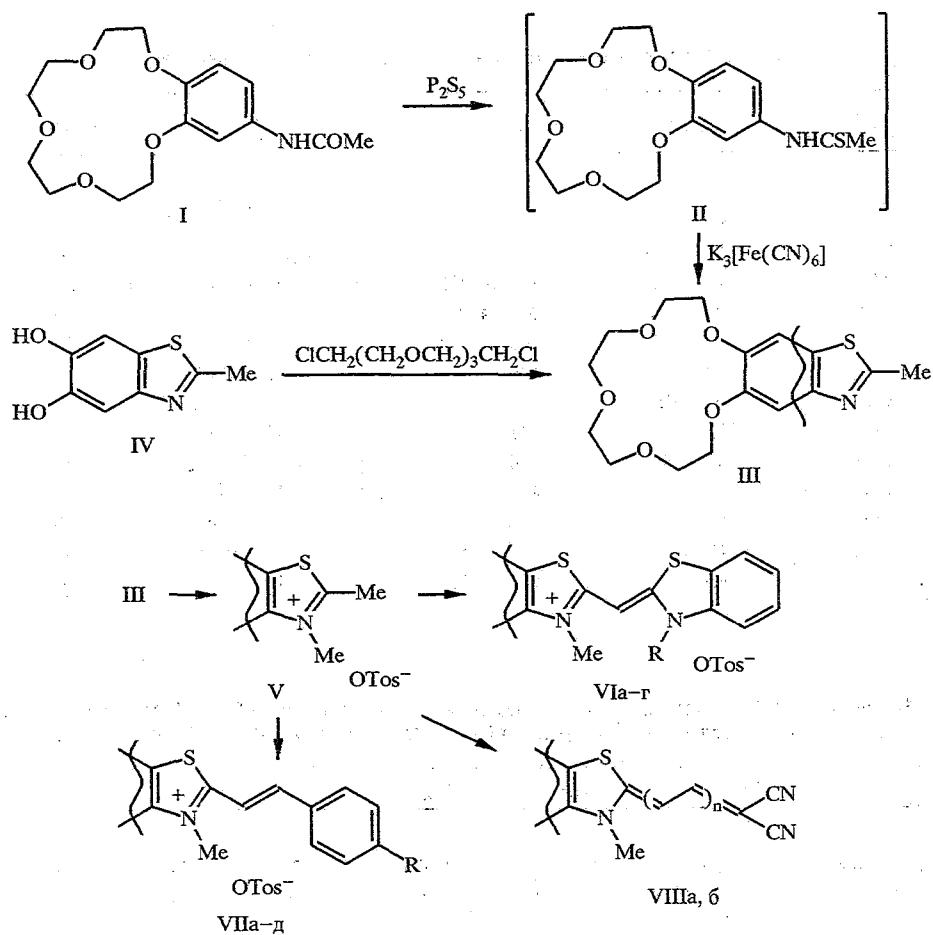
2-Метил-5,6-(15-краун-5)бензотиазол (III) и триметинцианиновые красители на его основе (симметричный и несимметричный с ядром незамещенного бензотиазола) были синтезированы с целью применения в качестве сенсибилизаторов в фотографических материалах [8, 9]. Влияния на полосу поглощения красителей такого типа при добавлении солей щелочных и щелочно-земельных металлов не было обнаружено.

Ионохромия полиметиновых красителей на основе (15-краун-5)бензотиазола должна проявляться существенное, как и влияние любых заместителей в гетероциклическом остатке красителя вообще, в случае соединений несимметричного строения, содержащих короткий хромофор. Синтез и спектральные исследования подобных красителей и составили цель настоящей работы.

Для синтеза исходного бензотиазола III были использованы два синтетических подхода, отличные от приведенного в литературе [8].

В первом случае был применен классический метод синтеза бензотиазолов [10]: тионирование 4-ацетиламинобензо-15-краун-5 с последующей окислительной циклизацией желтой кровяной солью. Во втором случае бензотиазол III был получен достройкой макротетероциклической части исходя из 5,6-дигидрокси-2-метилбензотиазола IV [11]. Сравнивая эти два метода, следует отдать предпочтение второму как более препаративному.

Соль V, полученная метилированием основания III метиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты, легко вступает в реакции конденсаций с электрофильными агентами, обычно применяемыми для синтеза полиметиновых красителей. Так, взаимодействием соли V с замещенными бензальдегидами при кратковременном кипячении в уксусном ангидриде или пиридине получены стирилы VIIa—d, а с замещенными 2-метилтиобензотиа-



VIaX = S, R = Me; б X = S, R =  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ; в X = CMe<sub>2</sub>, R = Me; г X = NMe, R = Me;  
 VIIa R = NMe<sub>2</sub>, б R = OH; в R = NO<sub>2</sub>; г R = H; VIIIa п = 0, б п = 1

азолиевыми солями и с производными малонодинитрила в спирте с добавкой триэтиламина — соответственно монометинцианины VII. Данные о синтезированных веществах приведены в табл. 1.

С целью изучения влияния комплексообразования на спектральные свойства красителей были получены спектры поглощения стирила VIIa в ацетонитриле в присутствии солей щелочных и щелочно-земельных металлов (табл. 2).

Как видно из приведенных данных, максимальные изменения в спектрах — батохромный и гиперхромный сдвиги полосы поглощения, вызывают соли щелочно-земельных металлов, хотя комплексы бензо-15-краун-5 с катионами щелочных металлов более устойчивы [1]. Действие катионов металлов на окраску изучаемых соединений в первую очередь связано с перераспределением электронной плотности на атомах кислорода, связанных с бензольным кольцом. Поэтому, если устойчивость комплексов красителей с различными солями близка, более существенными становятся кулоновские факторы, а не гипотетическое «неспецифическое взаимодействие», что предполагается в работе [3].

Результаты титрования раствора стирила VIIa раствором перхлората магния (табл. 3) указывают на то, что в условиях малоустойчивого комплекса насыщение влияния происходит при молярном соотношении примерно 1 : 500. Такого соотношения мы и придерживались в последующих

Таблица 1

## Физико-химические свойства синтезированных соединений

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon)$	Брутто-формула	Выход, %
III	75...76, 74...75 [8]		$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{S}$	23 (А), 25 (Б)
V	205...206		$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NO}_8\text{S}_2$	82
VIa	222...223	441 (4,83)	$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_3$	55
VIb	153...155	441 (4,26)	$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3$	46
VIb	120...121	445 (4,39)	$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{SO}_9$	54
VIr	190...192	404 (3,85)	$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2$	13
VIIa	284...285	516 (5,01)	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$	68
VIIb	195...197	431 (3,92)	$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{S}_2$	58
VIIb	135...137	426 (4,13)	$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$	82
VIIr	117...119	426	$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{NO}_9\text{S}_2$	29
VIId	104...105	408	$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NO}_5\text{S}_2$	30
VIIa	249...250	471 (4,86)	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	72
VIIb	263...265	560 (5,18)	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	63

Таблица 2

Влияние солей щелочных и щелочно-земельных металлов ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на максимум поглощения стирила VIIa в ацетонитриле ( $C = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{LiClO}_4$	$\text{NaClO}_4$	KSCN
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	529	529	524	519	522	518
$\Delta\lambda_{\text{max}}$ , нм	13	13	8	3	6	2

Таблица 3

Влияние перхлората магния на спектр поглощения стирила VIIa в ацетонитриле ( $C = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

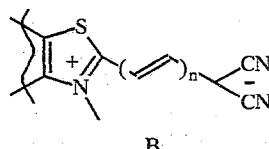
$C[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$ , моль/л	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\Delta\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\lg \varepsilon$
0	516	—	5,007
$1 \cdot 10^{-5}$	517	1	5,008
$1 \cdot 10^{-4}$	520	4	5,010
$1 \cdot 10^{-3}$	526	10	5,039
$3 \cdot 10^{-3}$	528	12	5,040
$4 \cdot 10^{-3}$	529	13	5,041
$5 \cdot 10^{-3}$	529	13	5,045
$1 \cdot 10^{-2}$	529	13	5,050

Таблица 4

Влияние перхлората магния ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на спектр поглощения красителей VI—VIII ( $C = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

	VIIa	VIb	VIb	VIr	VIIb	VIIr	VIId	VIIa	VIIb
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	432	432	441	392	423	404	412	400	456
$\Delta\lambda_{\text{max}}$ , нм	-9	-9	-4	-12	-8	-22	-14	-8	-8

измерениях. Действие перхлората магния, как и других солей, на растворы стирилов VII<sub>6</sub>—д, монометинцианинов VI<sub>a</sub>—г и мероцианинов VIII<sub>a,б</sub> приводит к противоположному результату — гипсохромному сдвигу (табл. 4). Как упоминалось выше, при комплексообразовании катион металла оттягивает на себя свободную электронную пару атомов кислорода, что уменьшает их электронодонорную способность и, таким образом, электронодонорность ядра (бензо-15-краун-5)тиазола в целом. По-видимому, именно этот фактор лежит в основе наблюдавших спектральных эффектов. Так, известно, что в молекуле диметиламиностирила с ядром бензотиазола типа VII<sub>a</sub> на бензотиазольном остатке сосредоточен значительно больший положительный заряд, чем на диметиламиногруппе. При комплексообразовании электронная симметрия красителя возрастает, что и приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения. Электронное строение мероцианинов типа VIII, в силу высокой электронодонорности остатка малонодинитрила (63°, [12]), приближается к неполярной структуре, а вклад структуры типа «В» мал. Комплексообразование же по фрагменту краун-эфира еще больше снижает вклад последней, что объясняет наблюдавший гипсохромный эффект.



В

С увеличением электронной асимметрии при комплексообразовании согласуется и гипсохромный эффект у монометинцианина VI<sub>г</sub>. Для объяснения гипсохромных эффектов, наблюдавших при комплексообразовании в ряду монометинцианинов VI<sub>a</sub>—в и стирилов VII<sub>6</sub>—д, одного его влияния на изменение электронной симметрии красителя уже недостаточно. Более полные представления о сущности наблюдавших явлений могут быть получены только после дополнительных исследований.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Specord M-400, спектры ПМР — на спектрометре Bruker WP-200 при 25 °C, внутренний стандарт ТМС.

Соединения кристаллизуют: III — из петролейного эфира, V, VI<sub>a</sub>—в, VII<sub>6</sub> — изопропанола, VI<sub>г</sub> — метанола, VII<sub>a,б</sub> — этанола, VIII<sub>a</sub> — ацетонитрила, VIII<sub>6</sub> — уксусного ангидрида.

Т а б л и ц а 5

#### Элементный анализ синтезированных соединений

Соеди- нение	Найдено, %		Вычислено, %	
	N	S	N	S
III	4,28	9,67	4,13	9,45
V	2,84	12,42	2,66	12,20
VI <sub>a</sub>	4,33	14,48	4,16	14,30
VI <sub>6</sub>	3,84	13,45	3,91	13,42
VI <sub>в</sub>	4,42	5,01	4,59	5,24
VI <sub>г</sub>	6,09	9,45	6,28	9,57
VII <sub>a</sub>	4,35	9,66	4,27	9,76
VII <sub>6</sub>	2,46	10,31	2,22	10,18
VII <sub>в</sub>	3,88	9,72	4,26	9,75
VII <sub>г</sub>	2,39	10,02	2,21	10,11
VII <sub>д</sub>	2,42	10,24	2,28	10,42
VIII <sub>a</sub>	9,67	7,98	9,78	7,47
VIII <sub>6</sub>	8,32	7,31	9,22	7,04

2-Метил-5,6-(1,4,7,10,13-пентаоксациклогидекан)бензотиазол (III). А. Раствор 25 г (0,077 моль) 4-ацетиламинобензо-15-краун-5 и 10 г (0,045 моль) пятисернистого фосфора в 150 мл абсолютного диоксана при перемешивании нагревают при 55...60 °С в течение 2,5 ч. Нерастворимые примеси отфильтровывают, раствор упаривают в вакууме досуха и растворяют в 150 мл 4% раствора едкого натрия. Полученный раствор фильтруют, подкисляют уксусной кислотой до нейтральной реакции и экстрагируют хлороформом. Органический слой высушивают сульфатом магния и упаривают досуха. Маслообразный остаток (сырой II, 12 г) растворяют в 240 мл 10% едкого натрия и, поддерживая температуру не выше 5 °С, добавляют 103 г (0,313 моль) гексацианоферрата калия в 450 мл воды, перемешивают еще 3 ч при комнатной температуре, экстрагируют хлористым метиленом, органический слой высушивают сульфатом магния, упаривают досуха и перекристаллизовывают. Спектр ПМР, CD<sub>3</sub>CN: 2,82 (3Н, с, CH<sub>3</sub>); 3,70 (8Н, с, 4CH<sub>2</sub>O); 3,89 (4Н, м, 2CH<sub>2</sub>O); 4,17 (4Н, м, 2CH<sub>2</sub>O); 7,42 (1Н, с, 4-H); 7,47 м. д. (1Н, с, 7-H).

Б. Смесь 1 г (5,54 ммоль) 2-метил-5,6-дигидроксибензотиазола (IV), 1,28 г (5,54 ммоль) 1,11-дихлор-3,6,9-триоксаундекана и 2,8 г (20 ммоль) прокаленного поташа в 15 мл ДМФА перемешивают в токе аргона при 100 °С в течение 12 ч. После разбавления водой экстрагируют хлористым метиленом и выделяют соединение III, как приведено выше. По данным ПМР, элементного анализа и по температуре плавления, вещество аналогично полученному по способу А.

*n*-Толуолсульфонат 2,3-диметил-5,6-(1,4,7,10,13-пентаоксациклогидекан)бензотиазолия (V). Смесь 2,5 г (7,3 ммоль) бензотиазола III и 1,4 г (7,5 ммоль) метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты нагревают при 100 °С в течение 1 ч. Плав растирают с пропанолом-2, осадок отфильтровывают. Спектр ПМР, CD<sub>3</sub>COD: 2,35 (3Н, с, Tos-CH<sub>3</sub>); 3,08 (3Н, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3,73 (8Н, с, 4CH<sub>2</sub>O); 3,92 (4Н, м, 2CH<sub>2</sub>O); 4,18 (3Н, с, N-CH<sub>3</sub>); 4,29 (4Н, 2CH<sub>2</sub>O); 7,20 (2Н, д,  $\beta$ -Tos-H,  $J_{\alpha,\beta}$  = 7,2 Гц); 7,63 (2Н,  $\alpha$ -Tos-H,  $J_{\alpha,\beta}$  = 7,2 Гц); 7,69 м. д. (2Н, с, 4-, 7-H).

*n*-Толуолсульфонат 3-метил-5,6-(1,4,7,10,13-пентаоксациклогидекан)-2-[(3-метил-2(3Н)-бензотиазолилен)метил]бензотиазолия (VIa). Раствор 0,52 г (1 моль) соли V и 0,37 г (1 моль) *n*-толуолсульфоната 3-метил-2-метилтиобензотиазолия в 50 мл этанола доводят до кипения и добавляют 0,11 г (1,1 моль) триэтиламина. После охлаждения осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают.

Монометицианины VIб—г получают аналогично из соответствующих солей.

Мероцианины VIIa, б получают аналогично из 1-этокси-2,2-дицианэтилена и 1-этокси-4,4-дицианбутадиена-1,3 соответственно.

*n*-Толуолсульфонат 3-метил-5,6-(1,4,7,10,13-пентаоксациклогидекан)-2-(*n*-диметиламиностирил)бензотиазолия (VIIa). Смесь 0,26 г (0,5 моль) соли V и 0,08 г (0,53 моль) *n*-диметиламинобензальдегида кипятят в 5 мл пиридина в течение 5 мин. После охлаждения краситель осаждают добавлением 25 мл эфира.

Стирилы VIIб—д получают аналогично из соответствующих альдегидов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Химия комплексов «гость—хозяин». — М.: Мир, 1988. — 511 с.
- Dix J. P., Vögtle F. // Chem. Ber. — 1980. — Bd 113. — S. 457.
- Mateeva N., Deligeorgiev T., Miteva M., Simova S. // Dyes and Pigments. — 1992. — Vol. 20. — P. 271.
- Громов С. П., Фомина М. В., Ушаков Е. Н., Леднев И. К., Алфимов М. В. // ДАН. — 1990. — Т. 314. — С. 1135.
- Громов С. П., Федорова О. А., Ушаков Е. Н., Станиславский О. Б., Леднев И. К., Алфимов М. В. // ДАН. — 1991. — Т. 317. — С. 1134.
- Громов С. П., Федорова О. А., Алфимов М. В., Ткачев В. В., Атовмян Л. П. // ДАН. — 1991. — Т. 319. — С. 1141.
- Алфимов М. В., Буевич О. Е., Громов С. П., Камалов В. Ф., Лифанов А. П., Федорова О. А. // ДАН. — 1991. — Т. 319. — С. 1149.
- Hu H., Lin Q. // Xuaixue Xueba. — 1982. — Vol. 40. — P. 952; С. А. — 1983. — Vol. 98. — 3607.
- Lin Q., Hu H. // Fenzi Kexue Ju Xuaixue Janjin. — 1983. — Vol. 3: — P. 69; С. А. — 1983. — Vol. 99. — 141521.
- Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Э. Эльдерфилда. — М.: Иностранный литература, 1961. — Т. 5. — С. 412.
- Киприянов А. И., Голубушна Г. М. // Укр. хим. журн. — 1963. — Т. 29. — С. 1173.
- Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. // Укр. хим. журн. — 1978. — Т. 44. — С. 948.