

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-пентаоксапиклотридекан)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 макрогетероциклов, 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 макрогетероцикла, 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].

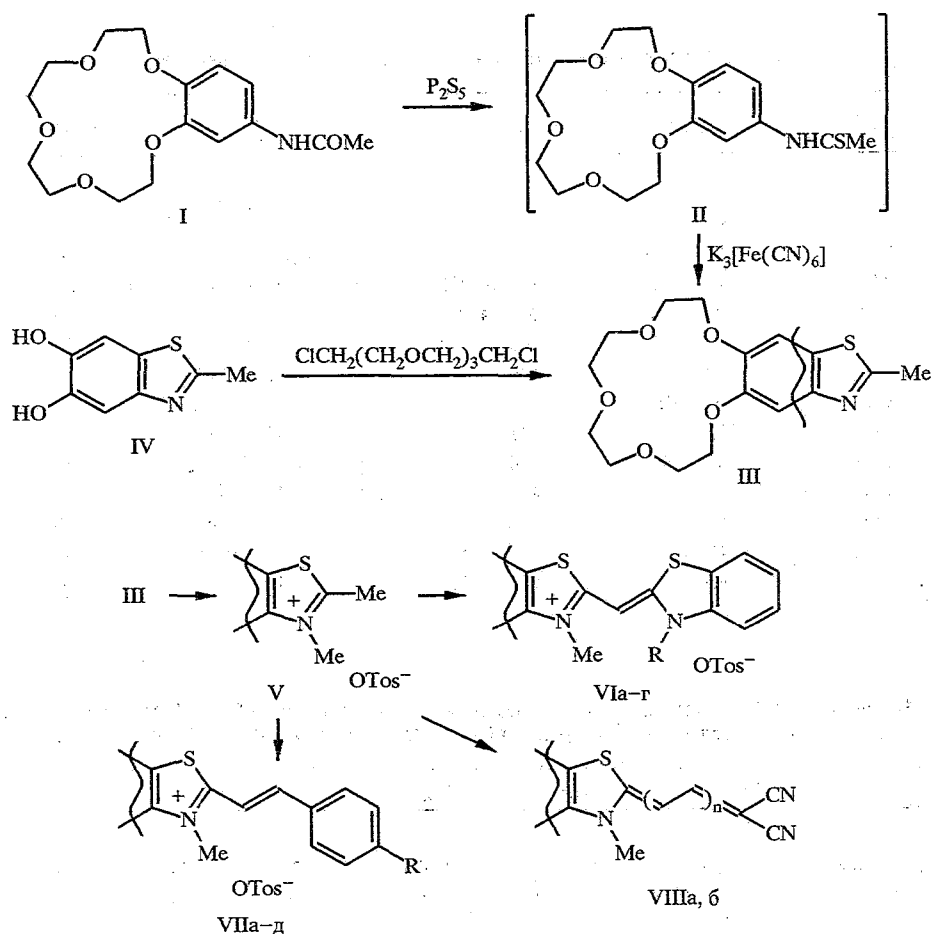
2-Метил-5,6-(15-краун-5)бензотиазол (III) и триметинцианиновые красители на его основе (симметричный и несимметричный с ядром незамещенного бензотиазола) были синтезированы с целью применения в качестве сенсibilизаторов в фотографических материалах [8, 9]. Влияния на полосу поглощения красителей такого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

Ионохромия полиметиновых красителей на основе (15-краун-5)бензотиазола должна проявиться существеннее, 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 кровавой солью. Во втором случае бензотиазол III был получен достройкой макроциклической части исхода 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—д, а с замещенными 2-метилтиобензоти-



VI a X = S, R = Me; б X = S, R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H; в X = CMe<sub>2</sub>, R = Me; г X = NMe, R = Me;  
 VII а R = NMe<sub>2</sub>, б R = OH; в R = NO<sub>2</sub>; г R = H; VIII а n = 0, б n = 1

азолиевыми солями и с производными малодинитрила 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 малостабильного 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	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{\max} (\lg \varepsilon)$	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
VIб	153...155	441 (4,26)	$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3$	46
VIв	120...121	445 (4,39)	$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{SO}_9$	54
VIг	190...192	404 (3,85)	$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2$	13
VIa	284...285	516 (5,01)	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$	68
VIIб	195...197	431 (3,92)	$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{S}_2$	58
VIIв	135...137	426 (4,13)	$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$	82
VIIг	117...119	426	$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{NO}_9\text{S}_2$	29
VIIд	104...105	408	$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NO}_8\text{S}_2$	30
VIIIa	249...250	471 (4,86)	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	72
VIIIб	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 ( $\text{C} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на максимум поглощения стирала VIIa в ацетонитриле ( $\text{C} = 1 \cdot 10^{-5}$  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
$\lambda_{\max}, \text{нм}$	529	529	524	519	522	518
$\Delta\lambda_{\max}, \text{нм}$	13	13	8	3	6	2

Таблица 3

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

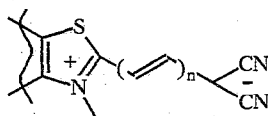
$\text{C}[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2],$ моль/л	$\lambda_{\max}, \text{нм}$	$\Delta\lambda_{\max}, \text{нм}$	$\lg \varepsilon$
0	516	—	5,007
$1 \cdot 10^{-5}$	517	1	5,008
$1 \cdot 10^{-4}$	520	4	5,010
$1 \cdot 10^{-3}$	526	10	5,039
$3 \cdot 10^{-3}$	528	12	5,040
$4 \cdot 10^{-3}$	529	13	5,041
$5 \cdot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

Таблица 4

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

	VIa	VIб	VIв	VIг	VIIб	VIIв	VIIг	VIIд	VIIIa	VIIIб
$\lambda_{\max}, \text{нм}$	432	432	441	392	423	404	412	400	456	550
$\Delta\lambda_{\max}, \text{нм}$	-9	-9	-4	-12	-8	-22	-14	-8	-8	-4

измерениях. Действие перхлората магния, как и других солей, на растворы стиролов VIIб—д, монометинцианинов VIа—г и мероцианинов VIIа,б 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 наблюдаемых спектральных эффектов. Так, известно, что в молекуле диметиламиностирила с ядром бензотиазола типа VIIа 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 наблюдаемый гипсохромный эффект.



В

С увеличением электронной асимметрии при комплексообразовании согласуется и гипсохромный эффект у монометинцианина VIг. Для объяснения гипсохромных эффектов, наблюдаемых при комплексообразовании в ряду монометинцианинов VIа—в и стиролов VIIб—д, одного его влияния на изменение электронной симметрии красителя уже недостаточно. Более полные представления о сущности наблюдаемых 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 °С, внутренний стандарт ТМС.

Соединения кристаллизуют: III — из петролейного эфира, V, VIа—в, VIIв — изoproпанола, VIг — метанола, VIIа,б — этанола, VIIа — ацетонитрила, VIIIб — уксусного ангидрида.

Таблица 5

Элементный анализ синтезированных соединений

Соединение	Найдено, %		Вычислено, %	
	N	S	N	S
III	4,28	9,67	4,13	9,45
V	2,84	12,42	2,66	12,20
VIa	4,33	14,48	4,16	14,30
VIб	3,84	13,45	3,91	13,42
VIв	4,42	5,01	4,59	5,24
VIг	6,09	9,45	6,28	9,57
VIIa	4,35	9,66	4,27	9,76
VIIб	2,46	10,31	2,22	10,18
VIIв	3,88	9,72	4,26	9,75
VIIг	2,39	10,02	2,21	10,11
VIIд	2,42	10,24	2,28	10,42
VIIIa	9,67	7,98	9,78	7,47
VIIIб	8,32	7,31	9,22	7,04

**2-Метил-5,6-(1,4,7,10,13-пентаоксапентридекан)бензотиазол (III).** А. Раствор 25 г (0,077 моль) 4-ацетиламинобензо-15-краун-5 и 10 г (0,045 моль) пентасернистого 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 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3,70 (8H, с, 4CH<sub>2</sub>O); 3,89 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>O); 4,17 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>O); 7,42 (1H, с, 4-H); 7,47 м. д. (1H, с, 7-H).

Б. Смесь 1 г (5,54 ммоль) 2-метил-5,6-дигидроксibenзотиазола (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-пентаоксапентридекан)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 (3H, с, Tos-CH<sub>3</sub>); 3,08 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3,73 (8H, с, 4CH<sub>2</sub>O); 3,92 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>O); 4,18 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>); 4,29 (4H, 2CH<sub>2</sub>O); 7,20 (2H, д, β-Tos-H, J<sub>α,β</sub> = 7,2 Гц); 7,63 (2H, α-Tos-H, J<sub>α,β</sub> = 7,2 Гц); 7,69 м. д. (2H, с, 4-, 7-H).

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

Монометинцианины VIб—г получают аналогично из соответствующих солей.

Мероцианины VIIа,б получают аналогично из 1-этоксидицианэтилена и 1-этоксидицианбутадиена-1,3 соответственно.

***n*-Толуолсульфонат 3-метил-5,6-(1,4,7,10,13-пентаоксапентридекан)-2-(*n*-диметиламиностирил)бензотиазолия (VIIa).** Смесь 0,26 г (0,5 ммоль) соли V и 0,08 г (0,53 ммоль) *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

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