

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

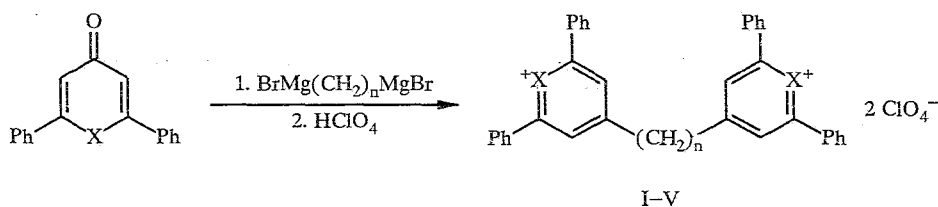
ПИРИЛОЦИАНИНЫ

33*. ПИРИЛОКАРБОЦИАНИНЫ С МОСТИКОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ХРОМОФОРЕ

Синтезированы соли 4,4-тетра-, -пента- и гексаметиленбис(2,6-дифенилпириля) и -тиопириля, на основе которых получены триметинцианины с этиленовой, три- и тетраметиленовой мостиковыми группами в хромофоре. Проанализированы факторы, влияющие на окраску этих красителей. Биспирилиевые соли превращены в производные пиридина, N-метил- и N-фенилпиридиния. Строение полученных соединений подтверждено данными электронной спектроскопии и спектроскопии ПМР.

Триметинцианины с мостиковыми группировками в хромофоре, построенные из азотсодержащих гетероциклов, давно известны [2]. Их систематическое исследование продолжается и в настоящее время [3, 4]. Напротив, триметинцианины подобного типа — производные пириля и тиопириля — до последнего времени оставались неизвестными. Только недавно нами были описаны первые их представители, содержащие остатки бензопириля и бензотиопириля [5].

Задача настоящей работы состояла в разработке синтеза 2,6-дифенилпирило-4-карбоцианинов и их серосодержащих аналогов с полиметиленовым мостиком в хромофоре. В качестве исходных соединений предполагалось использовать соли 4,4-полиметиленбис(2,6-дифенилпириля) и (-тиопириля) строения I—V. Последние удалось синтезировать при действии на 2,6-дифенилпирион и его тиоаналог реактивов Гриньяра, полученных из соответствующих дибромалканов.



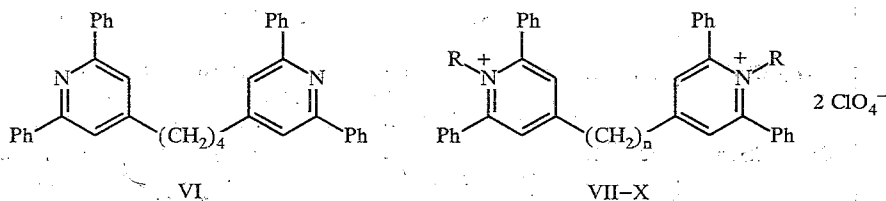
I, IV n=4; II, V n=5; III n=6; I—III X=O; IV, V X=S

В электронных спектрах поглощения пирилиевых и тиопирилиевых дикатионов I—V, подобно катионам 2,6-дифенил-4-метилпириля [6] и его серосодержащего аналога, наблюдаются полосы в области 274...277, 386...389 и 263, 393...400 нм соответственно. Молекулярные коэффициенты экстинкций этих полос, как и следовало ожидать, примерно в 2 раза выше, чем у соответствующих монокатионов. В спектрах ПМР биссолей кроме сигналов ароматических протонов наблюдаются сигналы протонов метиленовых групп полиметиленовых цепочек.

На примере взаимодействия соли I с аммиаком и солей I,II с метиламином и анилином, в результате чего были получены производные

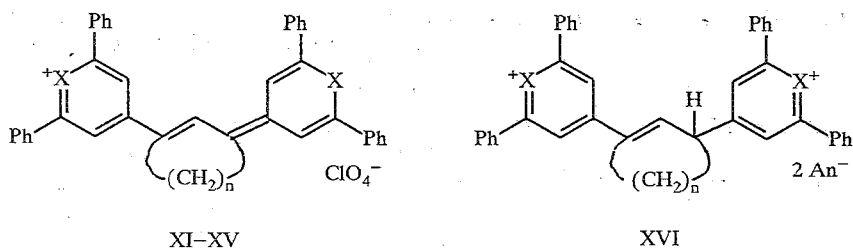
* Сообщение 32 см. [1].

полиметиленбиспиридина (VI) и -биспиридиния (VII—X), показано, что синтезированные нами биспирилиевые соли реагируют с указанными нуклеофилами подобно обычным солям пирилия [7]. Электронные спектры поглощения и величины химических сдвигов в спектрах ПМР соединений VI—X близки к соответствующим характеристикам 2,6-дифенил-4-метилпиридина и -пиридиния [6, 8].



VII n=4, R=Me; VIII n=5, R=Me; IX n=4, R=Ph; X n=5, R=Ph

В полученных солях I—V активность α -метиленовых групп в углеводородных фрагментах, как и у их бензогомологов [5], понижена по сравнению с соответствующими метилзамещенными солями. В отличие от последних, их конденсацию с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты провести не удалось. Однако при взаимодействии солей I—V с диэтоксиметилацетатом, обладающим более высокой электрофильностью, были получены соответствующие карбоцианины XI—XV, содержащие ди-, три- и тетраметиленовую группировки в хромофоре.



XI, XIV n=2; XII, XV n=3; XIII n=4; XI—XII X=O; XIV, XV X=S;
XVI n=2, 3, 4; X=O, S

Из закономерностей в спектрах ПМР отметим, что сигналы протона группы —CH= хромофора у красителей XI, XIV с этиленовыми мостиками расположены в более сильном поле (δ 9,28 и 8,87 м. д.), чем у их аналогов XII, XV с триметиленовым мостиком (δ 8,61 и 8,59 м. д.), что согласуется с более сильным электронодонорным эффектом этиленового мостика. В спектре красителя XV, вследствие небольшой (в шкале времени ЯМР) скорости вращения вокруг связей между гетероостатками и замкнутой мостиковой группой хромофором, удается наблюдать неравноценность двух пар β -протонов пирилиевых остатков (δ 6,47...8,17 м. д.).

В таблице кроме данных спектров ПМР приведены характеристики длинноволновых полос в электронных спектрах поглощения синтезированных красителей в хлористом метиле. Из сопоставления этих величин с соответствующими характеристиками для аналогичных триметинцианинов с незамкнутым хромофором (для пирилокарбоцианина λ_{\max} 686 нм, $\lg \epsilon$ 5,40, для тиопирилокарбоцианина λ_{\max} 762 нм, $\lg \epsilon$ 5,39 [9]) следует, что, подобно флавилоцианинам [5], у пирило- и тиопирилотриметинцианинов циклические группировки вызывают углубление окраски, причем влияние этиленовых группировок наиболее сильное, а триметиленовых — наиболее

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C$	Электронный спектр, λ_{max}, nm^* ($lg \epsilon$)	Спектр ПМР, $\delta, m. d.^{*2}$	Выход, %
I	$C_{38}H_{32}Cl_2O_{10}$	233...234	241 (4,46), 277 (4,60), 386 (4,69)	1,77 (4H, м, βCH_2); 2,86 (4H, м, αCH_2); 7,26...7,92 (24H, м, $H_{аром}$)	69
II	$C_{39}H_{34}Cl_2O_{10}$	210...211	240 (4,46), 275 (4,57), 386 (4,52)	0,98 (2H, м, γCH_2); 1,51 (4H, м, βCH_2); 2,73 (4H, т, αCH_2); 7,24...7,81 (24H, м, $H_{аром}$)	71
III	$C_{40}H_{36}Cl_2O_{10}$	222...223	243 (4,46), 277 (4,59), 389 (4,67)	1,49 (4H, м, γCH_2); 1,71 (4H, м, βCH_2); 2,98 (4H, т, αCH_2); 7,48 (12H, м, $H_{аром}$); 8,07 (12H, м, $H_{аром}$)	44
IV	$C_{38}H_{32}Cl_2O_8S_2$	215...216	263 (4,76), 400 (4,53)	1,79 (4H, м, βCH_2); 2,96 (4H, м, αCH_2); 7,20...7,60 (20H, м, $H_{р\delta}$); 8,27 (4H, с, H_{Het})	21
V	$C_{39}H_{34}Cl_2O_8S_2$	221...222	263 (4,76), 393 (4,55)	1,63 (2H, м, γCH_2); 1,88 (4H, м, βCH_2); 3,11 (4H, т, αCH_2); 7,21...7,78 (20H, м, $H_{р\delta}$); 8,46 (4H, с, H_{Het})	41
VI	$C_{38}H_{32}N_2$	174...175	307 (4,21)	1,65 (4H, м, βCH_2); 2,63 (4H, м, αCH_2); 7,30...7,50 (15H, м, $H_{аром}$); 8,24...8,33 (9H, м, $H_{аром}$)	30
VII	$C_{40}H_{38}Cl_2N_2O_8$	169...170	295 (4,22)	1,78 (4H, м, βCH_2); 2,90 (4H, м, αCH_2); 3,63 (6H, с, CH_3); 7,58 (20H, м, $H_{р\delta}$); 7,69 (4H, с, H_{Het})	72
VIII	$C_{41}H_{40}Cl_2N_2O_8$	129...130	293 (4,33)	1,46 (2H, м, γCH_2); 1,74 (4H, м, βCH_2); 2,88 (4H, т, αCH_2); 3,63 (6H, с, CH_3); 7,58 (20H, м, $H_{р\delta}$); 7,69 (4H, с, H_{Het})	80
IX	$C_{50}H_{42}Cl_2N_2O_8$	172...173	299 (4,13)	1,77 (4H, м, βCH_2); 2,94 (4H, м, αCH_2); 6,75...7,85 (34H, м, $H_{аром}$)	47
X	$C_{51}H_{44}Cl_2N_2O_8$	156...157	292 (4,27)	1,15 (2H, м, γCH_2); 1,89 (4H, м, βCH_2); 2,99 (4H, м, αCH_2); 6,78...8,18 (34H, м, $H_{аром}$)	46
XI	$C_{39}H_{29}ClO_6$	253...254	759 (5,49)	2,94 (4H, м, CH_2); 6,97 (2H, с, H_{Het}); 7,38...7,44 (12H, м, $H_{р\delta}$); 7,85 (4H, м, $H_{р\delta}$); 8,07 (4H, м, $H_{р\delta}$); 8,16 (2H, с, H_{Het}); 9,28 (1H, с, $H_{Мезо}$)	85
XII	$C_{40}H_{31}ClO_6$	262...263	730 (5,23)	2,02 (2H, м, CH_2 центр.); 2,59 (4H, м, CH_2); 7,51 (14H, м, $H_{аром}$); 8,05 (10H, м, $H_{аром}$); 8,64 (1H, с, $H_{Мезо}$)	90
XIII	$C_{41}H_{33}ClO_6$	236...237	743 (4,92)	1,98 (4H, м, CH_2 центр.); 2,86 (4H, м, CH_2); 7,52 (12H, м, $H_{р\delta}$); 7,65 (4H, с, H_{Het}); 8,21 (8H, м, $H_{р\delta}$); 8,31 (1H, с, $H_{Мезо}$)	66
XIV	$C_{39}H_{29}ClO_4S_2$	224...225	835 (5,48)	3,00 (4H, м, CH_2); 7,49 (14H, м, $H_{аром}$); 7,70 (10H, м, $H_{аром}$); 8,87 (1H, с, $H_{Мезо}$)	81
XV	$C_{40}H_{31}ClO_4S_2$	223...224	811 (5,17)	2,06 (2H, м, CH_2 центр.); 2,59 (4H, м, CH_2); 7,46 (12H, м, $H_{р\delta}$); 7,74 (8H, м, $H_{р\delta}$); 7,90 (4H, с, H_{Het}); 8,59 (1H, с, $H_{Мезо}$)	60

* Спектры соединений I-V, VII-X измерены в ацетонитриле (в случае I-V — с добавлением 20% $HClO_4$, VII-X — с добавлением раствора метиламина в метаноле); VI — в пиридине, XI-XV — в хлористом метиле (стабилизированном 1% абсолютного этанола).

² Спектры соединений I-V, IX-X снимали в растворе CF_3COOD , VI — в C_6D_5N , VII, VIII — в CD_3CN , XI-XV — в $C_6D_5NO_2$; значения м. д. определяли по центру мультиплетов.

слабое. Влияние мостиковых группировок на интенсивность полос поглощения пирилоцианинов XI—XV несколько иное, чем у их флавилиевых аналогов [5]. Если у последних как триметиленовые, так и этиленовые группировки вызывают падение интенсивности полос, то в рассматриваемом ряду красителей введение этиленовых мостиков, наоборот, сопровождается ростом интенсивности полос поглощения, в то время как триметиленовый мостик вызывает ее падение, которое еще больше у красителя XIII с тетраметиленовым мостиком. Углубление окраски, как и падение интенсивности полос в случае пирилоцианинов XII, XIII, XV с три- и тетраметиленовыми мостиками, несомненно, связано с пространственными затруднениями, которые приносят эти группировки. Однако на стерический эффект накладывается и их электронное влияние, которое также должно вызывать углубление окраски. Именно этим влиянием, обусловленным образованием ненасыщенного пятичленного цикла, участвующего в общей системе сопряжения, и объясняется большой батохромный сдвиг. Действительно, судя по значениям $Ig \epsilon$, в молекулах красителей XI и XV, в отличие от их флавилиевых аналогов, стерические помехи отсутствуют. Все триметинцианины XI—XV, аналогично пирилоцианинам с незамкнутым хромофором [10], при растворении в трифторуксусной кислоте протонируются с образованием дикатионов строения XVI. При этом для сдвига равновесия в сторону дикатиона в случае красителей XI и XIV с этиленовым мостиком требуется добавка серной кислоты. Более высокая основность пирилотриметинцианинов с шести- и семизвенными циклами в хромофоре вызвана стерическими помехами в их молекулах, которые устраняются при протонировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения соединений I—XV измеряли на спектрофотометре Specord M-40. Спектры ПМР измерены 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.

Соединения I—IV кристаллизуют из смеси уксусная кислота—ацетонитрил, 3 : 1, V, XIII—XV — из уксусной кислоты, VI — из метилпропионата, VII, VIII — из этанола, IX—X — из этанола, затем из уксусной кислоты, XI, XII — из смеси уксусная кислота—ацетонитрил, 10 : 1.

Диперхлорат 4,4-тетраметиленбис(2,6-дифенилпирилия) (I). К раствору 2,48 г (0,01 моль) 2,6-дифенилпирона в 25 мл безводного тетрагидрофурана (или моноглима) добавляют по каплям при перемешивании раствор реактива Гриньяра, полученный из 0,5 г (0,02 г-атома) магния и 2,15 г (0,01 моль) 1,4-дибромбутана в 5 мл абсолютного эфира. После окончания прибавления реакционную смесь выдерживают 2 ч при 40 °С, затем растворитель удаляют в вакууме и при 0 °С добавляют сначала 2 мл 57%, а затем 20 мл 20% хлорной кислоты. Осадок продукта отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром.

Диперхлораты 4,4-пентаметиленбис(2,6-дифенилпирилия) (II), 4,4-гексаметиленбис(2,6-дифенилпирилия) (III), 4,4-тетраметиленбис(2,6-дифенилтиопирилия) (IV), 4,4-пентаметиленбис(2,6-дифенилтиопирилия) (V) получают аналогично, исходя в случае солей II и III из 2,6-дифенилпирона и 1,5-дибромпентана или 1,6-дибромгексана соответственно, а в случае солей IV и V — из 2,6-дифенилтиопирона и 1,4-дибромбутана или 1,5-дибромпентана соответственно.

4,4-Тетраметиленбис(2,6-дифенилпиридин) (VI). Смесь 1 ммоль биспирилиевого соли I, 17 ммоль ацетата аммония кипятят 1 ч в 10 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь охлаждают и выливают в 100 мл воды, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом.

Диперхлорат 4,4-тетраметиленбис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) (VII). Смесь 0,4 г (0,56 ммоль) соли I, 2 мл 7% раствора метиламина в метаноле и 15 мл хлористого метилена перемешивают при 20 °С 3 ч. Растворитель удаляют в вакууме, к остатку добавляют эфир. Соль VII отфильтровывают, промывают эфиром.

Диперхлорат 4,4-пентаметиленбис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) (VIII) получают аналогично из соли II.

Диперхлорат 4,4-тетраметиленбис(1-фенил-2,6-дифенилпиридиния) (IX). Смесь 0,4 г (0,56 ммоль) соли I, 0,4 г (4,3 ммоль) анилина и 0,05 г ацетата натрия в 2 мл этанола кипятят 2 ч, затем охлаждают до комнатной температуры, продукт осаждают эфиром, осадок отфильтровывают, промывают эфиром.

Диперхлорат 4,4-пентаметиленбис(1-фенил-2,6-дифенилпиридиния) (X) получают аналогично, исходя из соли II.

Перхлорат 2,6-дифенил-4-[3-(2,6-дифенилпиранилиден-4)-1,3-диметиленпропен-1-ил-1]пирилия (XI). Смесь 0,15 г (0,24 ммоль) соли I, 0,07 г (0,5 ммоль) диэтоксиметилацетата, 0,01 г (0,15 ммоль) пиридина в 1 мл смеси (1 : 1) уксусной кислоты с уксусным ангидридом выдерживают при 135 °С в течение 1 ч. Краситель отфильтровывают, промывают эфиром.

Триметинцианины XII—XV получают аналогично из солей II—V соответственно, но для получения красителей XIII и XV реакционные смеси нагревают в течение 2 мин в пламени горелки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпаков А. В., Охлобыстин О. Ю., Качковский А. Д., Курдюков В. В., Толмачев А. И. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1638.
2. Pat. 431.142 и 431.186 GB / Kendall J. // С. А. — 1935. — Vol. 29. — 7841, 7842.
3. Fanghaenel E., Behrmann J. // J. Prakt. Chemie. — 1983. — Bd 325. — S. 811.
4. Katritzky A., Fan W.-Q., Li Q.-L. // J. Heterocyclic Chem. — 1988. — Vol. 25. — P. 1311.
5. Кудинова М. А., Майборода Е. И., Слюминский Ю. Л., Толмачев А. И. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1319.
6. Balaban A. T., Dinculescu A., Dorofeenko G. N., Fischer A. V., Koblik V. V., Mezheritskii, Schroth W. Pyrylium salts in Advances in Heterocyclic Chemistry, Sup. 2/Ed. A. R. Katritzky. — N. Y.; L.: Acad. Press, 1982. — P. 218.
7. Katritzky A. R. // Tetrahedron. — 1980. — Vol. 36. — P. 679.
8. Корнилов М. Ю., Шулежко Л. М., Толмачев А. И. // ТЭХ. — 1974. — Т. 10. — С. 508.
9. Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 898.
10. Толмачев А. И., Корнилов М. Ю., Карaban Е. Ф. // ТЭХ. — 1976. — Т. 12. — С. 817.