

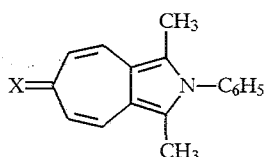
Ю. Л. Брикс, Н. Н. Романов

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ 2-АЗОНИААЗУЛЕНА

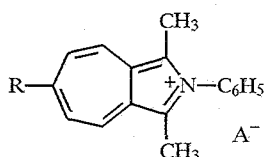
Синтезированы не известные ранее полиметиновые красители симметричного и несимметричного строения на основе циклогепта[с]пиррола. Исследованы их спектральные свойства.

С целью синтеза новых полиметиновых красителей на основе азотистых гетероциклов мы исследовали превращения замещенных производных циклогепта[с]пирролов.

Взаимодействием кетона I, синтезированного по методике работы [1], с пятисернистым фосфором получен тион II, который обычным образом алкилируется по атому серы [2, 3] с образованием соответствующего производного III.



I, II



III-V

I X = O, II X = S, III R = SCH₃, A = I, IV R = CH₃, A = ClO₄, V R = -CH=CHN(COCH₃)C₆H₅,
A = ClO₄

Для синтеза красителей, как и для получения соответствующих гемицианинов типа V — реагентов для синтеза полиметиновых красителей — использовалась также известная соль IV [1].

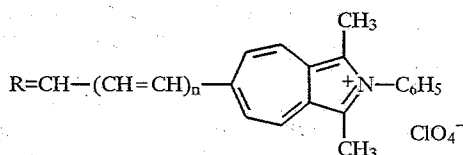
Интересно отметить, что в отличие от практически бесцветных соответствующих 2-метил- и 2-метилтиозамещенных производных четвертичных солей обычных азотсодержащих гетероциклических соединений, используемых в качестве реагентов для синтеза полиметиновых красителей, соли III и IV чрезвычайно глубоко окрашены. Так, их максимумы поглощения в ацетонитриле наблюдаются при 595 и 634 нм соответственно, т. е. в той области спектра, где обычно поглощают карбо- и дикарбоцианиновые красители. Поэтому можно было ожидать совершенно неожиданных спектральных эффектов у красителей на основе циклогептапиррола.

В связи с этим необходимо было в первую очередь проанализировать электронное строение и природу окраски производных азониазулена. Как следует из данных распределения электронной плотности в молекуле модельного катиона азониазулена [1] и его изоэлектронного структурного аналога — азулена [4] (наиболее длинноволновый максимум — 697 нм, а наиболее интенсивный максимум длинноволновой полосы — 580 нм), первый электронный переход в их молекулах, ответственный за длинноволновую полосу поглощения, поляризован вдоль оси симметрии молекулы и сопровождается переносом электронной плотности с семичленного на пятичленное ядро.

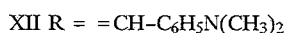
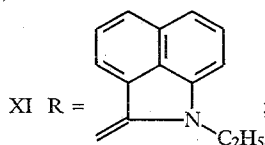
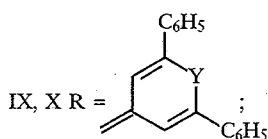
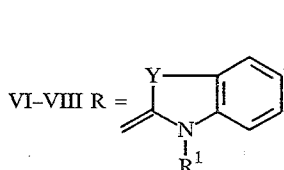
В молекулах наблюдается чередование зарядов, подобное таковому в полиметиновой цепи цианиновых красителей. Существенно, что, согласно данным расчетов, введение в молекулу азулена либо азониазулена (в первом случае это подтверждается экспериментально на многих примерах) электронодонорных заместителей в четные положения должно приводить к повышению окраски соединений.

Действительно, максимум поглощения метилтиозамещенной соли III по сравнению с метильным аналогом IV смещен в коротковолновую часть спектра на 95 нм.

Для детального исследования влияния строения красителей на основе азониазулена на их спектральные характеристики представляло интерес синтезировать ряд несимметричных и симметричных красителей, отличающихся длиной полиметиновой цепи и строением концевых групп.



VI, VIIa,b; VIII 6, IXa-b, X 6, XIa, 6, XIIa



VI—XII a n = 0, 6 n = 1, b n = 2; VI Y = S, R¹ = C₂H₅; VII Y = Me₂C, R¹ = CH₃; VIII Y = CH = CH, R¹ = C₂H₅; IX Y = O; X Y = NCH₃

Обычными в химии цианиновых красителей методами получен ряд несимметричных моно-, три- и пентаметинцианиновых красителей с ядром азониазулена (VI—XII), характеристики которых приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, красители на основе азониазулена обладают весьма глубокой окраской. Так, даже простейший тиамометинцианиновый краситель VIa имеет полосу поглощения при 553 нм, т. е. его максимум поглощения практически совпадает с аналогичной характеристикой симметричного тиатриметинцианина, хромофор которого содержит не одну (как в случае монометинцианина VIa), а три метиновые группировки.

Следует отметить, что большая часть атомов в цепи сопряжения между атомами концевых гетероостатков красителей с ядром азониазулена (т. е. тех атомов, на которых локализован электронный переход, ответственный за длинноволновую полосу поглощения красителей) принадлежит остатку циклогепта [с] пиррола.

Замена в красителе VIa бензотиазольного ядра на гетероостатки с большей эффективной длиной (т. е. на гетероостатки, у которых максимумы поглощения соответствующих симметричных красителей смещены в длинноволновую часть спектра) приводит к закономерному углублению окраски. Так, переход от соединения VIa к бенз[с, d]индолному производному XIa сопровождается батохромным сдвигом ~140 нм.

При удлинении полиметиновой цепи красителей IXa, XIa на одну виниленовую группу наблюдается закономерное углубление окраски. Например, для красителей XIa—в величина первого виниленового сдвига

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C^*$	УФ спектр λ_{max} нм ($\lg \epsilon$), в CH_3CN	$\Delta\epsilon^*_{2, нм}$	Выход, %
II	$C_{17}H_{15}NS$	212...214			47
III	$C_{18}H_{18}INS$	190...191	595		80
VIa	$C_{27}H_{25}IN_2S$	263...265	553 (4,73)		70
VIб	$C_{29}H_{27}ClN_2O_4S$	259...260	620 (4,85), 669 (4,82)	16	85
VIIa	$C_{31}H_{31}ClN_2O_4$	241...243	638 (4,91), 685 (5,07)	11	77
VIIб	$C_{33}H_{33}ClN_2O_4$	230...233	716 (4,93), 784 (5,00)		63
VIII	$C_{31}H_{29}ClN_2O_4$	242...244	620 (4,89)	87	90
IXa	$C_{35}H_{28}INO$	188...190	626 (4,97)		26
IXб	$C_{37}H_{30}ClNO_5$	255...257	748 (5,35)	5	74
IXc	$C_{39}H_{32}ClNO_5$	>270	859		70
Xб	$C_{38}H_{33}ClN_2O_4$	186...190	565 (4,10)	159	57
XIa	$C_{31}H_{27}IN_2 \cdot CH_3CN$	118...120	694		79
XIб	$C_{33}H_{29}ClN_2O_4$	220...225	781 (5,15)	5	72
XII	$C_{27}H_{28}ClN_2O_4$	251...255	696 (4,95)	11	47
XIIIa	$C_{35}H_{31}ClN_2O_4$	>270	710		68
XIIIб	$C_{37}H_{33}ClN_2O_4$	265...267	810 (5,35)		94

* Соединение II кристаллизовали из толуола, VIa — из пиридина, остальные — из ацетонитрила.

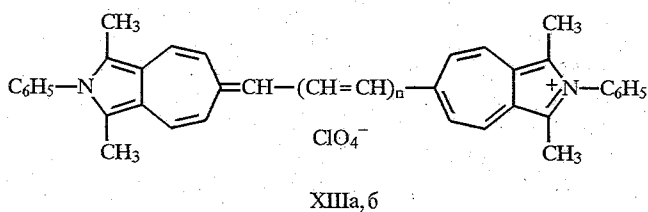
*2 Величина девиации.

при переходе от моно- (а) к триметинцианину (б) составляет 122 нм, а величина второго (переход к несимметричному дикарбоцианину IXв, $\lambda_{max} = 859$ нм) — 111 нм.

Как видим, глубокая окраска красителей с ядром азониазулена характерна не только для монометинов, но и для соответствующих производных с большей длиной полиметиновой цепи.

Интересно отметить, что в то время как глубокоокрашенные несимметричные красители IXб и XIб с низкоосновным вторым гетероостатком и весьма высокоокрашенные аналоги с высокоосновными гетероциклами, как, например, хиноцианин VIIб, имеют по одной полосе поглощения, для производных со вторым гетероостатком средней основности (тия- и индоцианины VIб, VIIб) в спектрах наблюдаются полосы поглощения с двумя максимумами. Соотношение интенсивностей этих полос изменяется с изменением полярности растворителя. При этом так же существенно изменяется и полуширина полос поглощения. Подобное явление наблюдалось ранее при изучении спектров поглощения несимметричных пирилоцианинов [5] и объяснялось большой электронной асимметрией этих красителей и изменением выравненности связей хромофора при изменении растворителя.

На основе солей азониазулена III—V удалось синтезировать также симметричные красители (XIIIa,б) (см. таблицу).



Цианины XIIIa,6 имеют узкие высокоинтенсивные полосы поглощения, максимумы которых расположены в длинноволновой части спектра. Интересно отметить, что положение полос поглощения как несимметричных, так и симметричных красителей с ядром азониаазулена довольно существенно зависит от природы растворителя, используемого для измерения спектра. Так, максимум карбоцианинового красителя XIIIб в ацетонитриле составляет 810, а в спирте — 814 нм. В таких растворителях, как хлороформ, диметилформамид, максимум наблюдается при 828, а в *о*-дихлорбензоле — при 839 нм. Такое влияние растворителя, по-видимому, обусловлено не только его полярностью, но и эффектами сольватации атомов полиметиновой цепи и гетероостатка.

По-видимому, цианины XIIIa,6 являются наиболее глубокоокрашенными красителями среди известных полиметинов с той же длиной полиметиновой цепи на основе азотсодержащих гетероциклов. Отметим, что как и в случае симметричных красителей, полученных на основе обычно используемых в химии красителей гетероостатков, удлинение полиметиновой цепи монометинцианина XIIIa на одну виниленовую группу (триметинцианин XIIIб) сопровождается обычным виниленовым сдвигом максимума поглощения 100 нм.

Сопоставление максимумов поглощения триметинцианина XIIIб и его структурного аналога из соли метилпропилия ($\lambda_{\text{max}} = 604$ нм) [6, 7] указывает, что переход к производным азониаазулена приводит к существенному углублению окраски ($\Delta\lambda = 206$ нм) красителей. Очевидно, наблюдаемый спектральный эффект обусловлен удлинением цепи сопряжения и увеличением степени участия атомов концевых групп в электронном переходе, ответственном за длинноволновое поглощение красителей при аннелировании тропилиевого и пиррольного ядер.

Положение максимумов поглощения несимметричных красителей обычно определяется как эффективной длиной гетероостатка, так и величиной его электронодонорности. Влияние последнего параметра второго концевого гетероостатка на спектральные характеристики несимметричных красителей с ядром азониаазулена особенно наглядно видно при сопоставлении максимумов пирило- (IXб) и пиридо- (Xб) триметинцианинов.

Из такого сопоставления следует, что на положение максимумов поглощения несимметричных красителей этого ряда существенное влияние оказывает также величина электронодонорности гетероостатка, который сопряжен с ядром азониаазулена (т. е. способность к стабилизации положительного заряда в последнем). Действительно, в то время как максимумы соответствующих симметричных триметинцианиновых красителей на основе пирилия ($\lambda_{\text{max}} = 676$ нм) и пиридина ($\lambda_{\text{max}} = 638$ нм) довольно близки, в случае несимметричных красителей IXб и Xб максимум триметинцианина Xб с более электронодонорным ядром пиридина наблюдается в значительно более коротковолновой части спектра (565 нм), чем максимум IXб — 748 нм, содержащего ядро пирилия.

Указанные различия обычно обусловлены возможной электронной асимметрией молекул таких цианинов. Исходя из сказанного следует, что ядро азониаазулена в красителях является малоосновным. Оценка электронодонорности ядра азониаазулена по методу девиации ($\Delta\lambda$) на основании величины гипсохромного сдвига наблюдаемого максимума поглощения красителя (стирила XIIIa) подтверждает этот вывод.

Тем не менее, аномально большие величины гипсохромных сдвигов красителей, построенных на основе ядра циклогептапиррола и второго сильноосновного гетероцикла, по-видимому, обусловлены не только эффектом значительной электронной асимметрии таких молекул, но и дополнительным эффектом взаимодействия электронных переходов полиметиновой цепи и собственного электронного перехода ядра циклогепта-

пиррола, которое в данном случае из-за противоположной направленности электронных переходов и должно приводить к гипсохромным сдвигам максимумов поглощения. По-видимому, именно этой причиной и можно объяснить рекордно большую величину девиации несимметричного триметинцианинового красителя с ядром пиридина Xб.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры записаны на спектрометре Specord M-40; спектры ПМР — на спектрометре Bruker WP-100 SY в CDCl_3 , внутренний стандарт TMC.

Данные элементного анализа соединений II, III, VI—XIII на C, N(S), галоид совпадают с расчетными.

1,3-Диметил-2-фенил-6Н-циклогепта[с]пиррол-6-тион (II). Смесь 2 г (8 ммоль) кетона I и 4 г (18 ммоль) P_2S_5 выдерживают 2 ч в 50 мл диоксана при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ и далее фильтруют. Фильтрат разбавляют 200 мл воды, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой. Спектр ПМР: 2,21 (6H, c, CH_3); 7,00 (2H, д, $J = 11,5$ Гц, 5- и 7-Н); 7,20 (2H, м, *o*- H_{Ar}); 7,44 (2H, д, 4- и 8-Н); 7,55 (3H, м, *m*-, *p*- H_{Ar}).

1,3-Диметил-6-метилтио-2-фенил-циклогепта[с]пирролиййодид (III). К раствору 0,56 г (2 ммоль) тиона II в 20 мл ацетонитрила добавляют 0,4 г (2,8 ммоль) йодистого метила и оставляют при температуре 20...25 °C на 72 ч. Раствор фильтруют, упаривают досуха в вакууме водоструйного насоса. Спектр ПМР: 2,61 (6H, c, CH_3); 2,93 (3H, c, SCH_3); 7,35 (2H, м, *o*- H_{Ar}); 7,52 (2H, д, $J = 14$ Гц, 5- и 7-Н); 7,69 (3H, м, *m*-, *p*- H_{Ar}); 8,69 (2H, д, 4- и 8-Н).

1,3-Диметил-2-фенил-6-(2-ацетанилидовинил)циклогепта[с]пирролийперхлорат (V). К раствору 0,174 г (0,5 ммоль) соли IV в 2 мл уксусного ангидрида добавляют 0,2 г этилизоформанилида, кипятят 2 мин, далее добавляют 0,02 г безводного ацетата натрия и смесь выдерживают 5 мин при 120 °C. После охлаждения продукт высаживают эфиром. Выход 0,2 г (81%). $\lambda_{\text{max}} = 471$ нм (CH_3CN). Соединение V без очистки используют для синтеза несимметричных красителей.

1,3-Диметил-6-[3-этил-2(3Н)-бензотиазолилиден]метил-2-фенилциклогепта[с]пирролиййодид (VIa). Смесь 0,204 г (0,5 ммоль) метилмеркаптопроизводного III, 0,175 г (0,5 ммоль) йодида 2-метил-3-этилбензотиазолия и 0,1 мл триэтиламина кипятят 15 мин в 3 мл ацетонитрила. После охлаждения до 0 °C осадок красителя отфильтровывают, промывают эфиром.

Несимметричные карбоцианины (VIб, VIIб, IXб, XIб) (общая методика). Смесь 0,5 ммоль перхлората IV и 0,5 ммоль соответствующего β -гетарилакролеина растворяют в 2 мл уксусного ангидрида и выдерживают в присутствии 0,01 г безводного ацетата натрия 10 мин при 110 °C. Краситель высаживают из раствора избытком сухого эфира, промывают на фильтре водой (3 мл), изопропиловым спиртом (5 мл), эфиром.

Несимметричные дикарбоцианины (VIIв, IXв) (общая методика). Смесь 1 ммоль перхлората IV, 1 ммоль соответствующего альдегида, 4 мл уксусного ангидрида, 0,05 г безводного ацетата натрия выдерживают 10 мин при 100 °C. Обработывают как описано выше для карбоцианинов VI, VII, IX и XI.

1,3-Диметил-6-[3-(1-этил-2(1Н)-хинолинилиден)]-1-пропенил-2-фенилциклогепта[с]-пирролиййодид (VIII). Смесь 0,2 г (0,4 ммоль) производного V, 0,135 г (0,4 ммоль) тозилата 2-метил-1-этилхинолиния, 0,02 г безводного ацетата натрия, 2 мл уксусного ангидрида нагревают 5 мин. Краситель высаживают эфиром, промывают водой, изопропиловым спиртом, эфиром.

1,3-Диметил-6-[2,6-дифенил-4(4Н)-пиранилиден]метил-2-фенилциклогепта[с]пирролиййодид (IXa). Получен аналогично красителю VIa.

1,3-Диметил-6-[3-[1-метил-2,6-дифенил-4(4Н)-пиридилилиден]]-1-пропенил-2-фенилциклогепта[с]пирролийперхлорат (X). Смесь 0,3 г (0,5 ммоль) красителя IXб и 2 мл (5 ммоль) 7,5% метанольного раствора метиламина кипятят 15 мин. После охлаждения краситель осаждают водным раствором перхлората натрия. Продукт очищают переосаждением из ацетонитрила водным раствором перхлората натрия.

1,3-Диметил-6-[1-этил-2(3Н)-бенз[с,d]индолилиден]метил-2-фенилциклогепта[с]пирролиййодид (XIa). Смесь 0,174 г (0,5 ммоль) соли IV, 0,180 г (0,5 ммоль) йодида 2-метилтио-1-этилбенз[с,d]индолия и 0,04 г безводного ацетата натрия кипятят 15 мин в 10 мл ацето-

нитрила. После охлаждения до температуры $20 \pm 5^\circ \text{C}$ краситель высаживают прибавлением раствора 0,2 г йодида натрия в 20 мл воды и промывают на фильтре водой, эфиром.

1,3-Диметил-6-(4-диметиламинобензильден)-2-фенилциклогепта[с]пирролийперхлорат (XII). Смесь 0,174 г (0,5 ммоль) соли IV, 0,075 г (0,5 ммоль) *n*-диметиламинобензальдегида и 2 мл уксусного ангидрида кипятят 5 мин. Оставляют на 2 ч при $20 \dots 25^\circ \text{C}$. Реакционную массу разбавляют равным объемом эфира. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром.

1,3-Диметил-6-{1,3-диметил-2-фенил-6(6Н)-циклогепта[с] пирролилиден}метил-2-фенилциклогепта[с]пирролийперхлорат (XIIIa). Смесь 0,408 г (1 ммоль) соли III и 0,350 г (1 ммоль) соли IV, 0,08 г безводного ацетата натрия, 10 мл ацетонитрила кипятят 10 мин. После охлаждения краситель высаживают сухим эфиром, отфильтровывают, промывают водой, эфиром.

1,3-Диметил-6-{3-(1,3-диметил-2-фенил-6(6Н)-циклогепта[с]пирролилиден)}-1-пропенил-2-фенилциклогепта[с]пирролийперхлорат (XIIIb). К раствору 0,35 г (1 ммоль) соли IV в 4 мл уксусного ангидрида добавляют 1 мл этилторгформата и 0,08 г безводного ацетата натрия, смесь кипятят 5 мин. После охлаждения краситель высаживают сухим эфиром, отфильтровывают, промывают водой, эфиром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельцов А. В., Кивокурцева Л. Н., Гинесина А. А. // ЖОрХ. — 1968. — Т. 4. — С. 907.
2. Seitz G., Olsen R., Kampchen T., Matusch R. // Chem. Ber. — 1979. — Bd 112. — S. 2087.
3. Брукс Ю. Л., Романов Н. Н. // ХГС. — 1991. — № 10. — С. 1432.
4. Небензоидные ароматические соединения / Под ред. Д. Гинсбург. — М.: ИЛ, 1963. — 483 с.
5. Толмачев А. И., Кудинова М. А., Деревянко Н. А. // ХГС. — 1974. — № 1. — С. 53.
6. Hafner K., Riedel H., Danielisz M. // Angew. Chem. — 1963. — Bd 75. — S. 344.
7. Yutz Ch., Voithenleitner F. // Chem. Ber. — 1964. — Bd 97. — S. 1590.

Институт органической химии АН Украины,
Киев 252660

Поступило в редакцию 30.11.93